

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Producción de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácidos
cinámico y p-metoxicinámico

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Laura Molinero Merino

Directores

Félix García-Ochoa Soria
Miguel Ladero Galán

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



*PRODUCCIÓN DE MONOGLICÉRIDOS
POR ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA
CON ÁCIDOS CINÁMICO
Y *p*-METOXCINÁMICO*

**Memoria que para optar al grado de doctor
presenta:**

Laura Molinero Merino

BAJO LA DIRECCIÓN DE LOS DOCTORES:
FÉLIX GARCÍA-OCHOA SORIA
MIGUEL LADERO GALÁN

Madrid, 2012

A mi Familia y a Juanjo

El Profesor Dr. Félix GARCÍA-OCHOA SORIA, Catedrático de la Universidad Complutense de Madrid, y el Dr. MIGUEL LADERO GALÁN, Profesor Titular de la misma Universidad, afirman haber dirigido el presente trabajo en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Los Directores,

Dr. Félix García-Ochoa Soria

Dr. Miguel Ladero Galán

En primer lugar, agradezco de forma especial a mis directores de Tesis, Félix García-Ochoa Soria y Miguel Ladero Galán por el esfuerzo y dedicación mostrados. Por la paciencia e interés de Miguel en mis momentos de agobio y estrés.

Me gustaría dar las gracias a Victoria Santos por su constante apoyo y mejor disposición.

Siempre estaré muy agradecida a Jose Javier Gandía y a Pepín, miembros del CIEMAT, por poner a disposición su laboratorio y hacer muy agradable mi estancia allí.

Gracias a los compañeros de laboratorio, a Souto por las horas que ha dedicado a ayudarme en el laboratorio y en la Tesis, por los buenos momentos que hemos pasado juntos, las risas, los enfados, las confidencias y por escucharme en todo momento. A los que estuvieron en el laboratorio, Miguel, Paula, Vecky, Jaime, Carol, Cris y Javi, por los ratos tan divertidos vividos juntos, y a los actuales sufridores como Jesús, Vane, Igor y Sebas, que me hacen recordar los duros comienzos, ¡ánimo! no os rindáis y sed constantes, gracias por regalarme vuestra compañía y ayuda. Como no, mil gracias a Ernesto, compañero de batalla en el máster y en el laboratorio. No se me olvida mi querido Charly, ¡gracias por ser un excelente pupilo y extraordinaria persona!, me llevo un buen amigo. Por último y no menos importantes mis amigas de toda la vida que han estado ahí conmigo, en mis penas y alegrías, gracias por todo.

Mil gracias a toda mi familia, por todo el apoyo incondicional que me dan siempre. Por aguantarme en los momentos difíciles y confiar en mí en todo momento, dándome el mejor cariño que se puede tener, por ser mis mejores confidentes y amigos.

Quería expresar mi especial y sentido agradecimiento a Juanjo que ha sido, durante todos estos años y, espero que por mucho tiempo más, un gran apoyo ocupando muchas de sus horas en mí, de manera incondicional para que mi trabajo diera su fruto. Para mí, has sido como un director de tesis más y ahora un pilar en mi vida. ¡Gracias por intentar comprenderme y tener tanto aguante!

INDICE

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. La glicerina	2
1.2. Reacciones de Esterificación	10
1.3. Ácidos cinámico y p-metoxicinámico	20
1.4. Filtros Ultravioletas y cremas solares	24
1.5. Objeto y alcance del trabajo	34
1.6. Bibliografía	35
2. MATERIALES Y MÉTODOS	41
2.1. Materiales	41
2.2. Equipos	42
2.2.1. Equipo de reacción	42
2.2.2. Equipo de medida de la solubilidad	44
2.2.3. Cromatógrafo HPLC	45
2.2.4. Espectrofotómetro UV-vis	46
2.2.5. Simulador solar: Lámpara HQI-R-250W	46
2.3. Métodos de preparación y caracterización de catalizadores heterogéneos	46
2.3.1. Métodos de síntesis de los catalizadores heterogéneos	47
2.3.2. Métodos de caracterización de los catalizadores Heterogéneos	50
2.4. Métodos de Análisis	54
2.4.1. Seguimiento de los compuestos en el medio de reacción	54
2.4.2. Determinación de las propiedades del producto	59
2.5. Procedimiento experimental	66
2.5.1. Reacción de esterificación	66
2.6. Métodos de ajuste matemático	67
2.7. Bibliografía	71

3. ESTERIFICACIÓN TÉRMICA	73
3.1. Experimentos previos	76
3.2. Estudio de la esterificación de glicerina con ácido cinámico	84
3.2.1. Resultados experimentales	84
3.2.2. Determinación del modelo cinético	89
3.3. Estudio de la esterificación de glicerina con ácido metoxicinámico	103
3.3.1. Resultados experimentales	103
3.3.2. Determinación del modelo cinético	108
3.4. Discusión y comparación de resultados	119
3.5. Bibliografía	125
4. ESTERIFICACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA	127
4.1. Experimentos previos de catalizadores	130
4.2. Estudio de la esterificación de glicerina con ácido cinámico	138
4.2.1. Resultados experimentales	138
4.2.2. Determinación del modelo cinético	143
4.3. Estudio de la esterificación de glicerina con ácido metoxicinámico	158
4.3.1. Resultados experimentales	158
4.3.2. Determinación del modelo cinético	161
4.4. Discusión y comparación de resultados	175
4.5. Bibliografía	181
5. ESTERIFICACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA	183
5.1. Experimentos previos de selección de catalizadores	189
5.2. Estudio de la esterificación de glicerina con ácido metoxicinámico	198
5.2.1. Resultados experimentales	198
5.2.2. Determinación modelo cinético	203
5.3. Discusión y comparación de resultados	218
5.4. Bibliografía	222
6. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO	225
6.1. Medida de la hidrofobicidad/hidrofilicidad	225
6.2. Actividad solar: medida del SPF	229

6.3. Fotoestabilidad	236
6.4. Bibliografía	240
7. RESUMEN Y CONCLUSIONES	243
7.1. Resumen	243
7.2. Conclusiones	253
8. NOMENCLATURA	259

1. INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudian las reacciones de esterificación de glicerina con dos ácidos fenólicos: el ácido cinámico y el p-metoxicinámico, para obtener monoglicéridos hidrofílicos, que posean propiedades como filtros ultravioleta y puedan ser incluidos en cremas solares.

Actualmente, existen múltiples aplicaciones para el glicerol debido a sus propiedades físicas y químicas. En condiciones normales, es un compuesto muy estable y compatible con otras sustancias químicas, además de no presentar impacto negativo sobre el medio ambiente.

Debido a la problemática existente acerca de la escasez y agotamiento de las principales fuentes de energía, ha crecido el interés general por nuevos recursos como los biocombustibles. Así, en Europa se han establecido normas, como la Directiva 2009/28/CE, que obliga a todos los Estados Miembros a que, para el 2020, el 10% de la energía destinada al transporte proceda de fuentes renovables. Es por ello que, en los últimos años, la producción de biodiesel se ha incrementado y, con ello, la producción de glicerol como subproducto. El exceso de este alcohol ha reducido su precio en el mercado, despertando el interés por nuevas aplicaciones directas e indirectas de este compuesto, principalmente en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria.

Una de las vías más utilizada para la transformación de la glicerina es la esterificación. Esta reacción puede llevarse a cabo por vía térmica o catalítica (homogénea o heterogénea). Los catalizadores homogéneos usados son ácidos de Brønsted (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HBr , ácidos sulfónicos como el p-toluensulfónico) o de Lewis. En el caso de los heterogéneos, se utilizan los biocatalizadores (enzimas) y los catalizadores de intercambio iónico, clasificados según su soporte: orgánico (Amberlyst, Lewatit, entre otros) e inorgánico (como ciertos materiales porosos). En el presente trabajo se han llevado a cabo las reacciones de esterificación por vía térmica y catalítica (homogénea y heterogénea). Se han probado catalizadores comerciales tanto homogéneos como heterogéneos y se han sintetizado otros nuevos utilizando materiales porosos.

De los ésteres de glicerina con ácidos carboxílicos los de mayor interés son los monoglicéridos y diglicéridos ya que son ampliamente utilizados en la

industria cosmética, farmacéutica y alimentaria. Normalmente, se usan como disolventes (Ogliaruso y Wolfe, 2010), aditivos alimentarios (Brewster, 1987), emulsionantes (Pagliaro y Rossi, 2008) o como antioxidantes (Batovska y col., 2005), entre otros. Los ésteres del ácido p-metoxicinámico son ampliamente usados en productos de cosmética y de farmacia. Particularmente el octil-metoxicinamato (OMC) se encuentra en gran parte de las cremas solares como filtro ultravioleta (Holser y col., 2008). Este compuesto exhibe propiedades lipofílicas ya que no posee grupos hidroxilo. Sin embargo, su lipofilicidad puede ocasionar problemas de transdermicidad. Diversos trabajos han informado del riesgo que conlleva la presencia de este compuesto en las cremas de uso tópico ya que puede ocasionar problemas endocrinos (Chatelain y col., 2003; Janjua y col., 2004).

Una posible alternativa es la síntesis de cinamatos más hidrofílicos mediante la esterificación con glicerina (Holser, 2008). La ventaja de estos compuestos frente a los actuales filtros ultravioleta es su menor transdermicidad y, por tanto, una mayor presencia de estos en la superficie de la piel.

1.1. LA GLICERINA

La glicerina ($C_3H_8O_3$ /1,2,3-propanotriol) es uno de los alcoholes más utilizados en la industria química, además de ser uno de los más simples en estructura. Es común encontrar este compuesto como intermedio en el metabolismo de los organismos vivos y formando ésteres de ácidos grasos (Kirk-Othmer, 2001).

Con respecto a sus propiedades, que se resumen en la Tabla 1.1, se puede decir que es un líquido higroscópico de sabor dulce que, cuando es puro, no tiene ni olor ni sabor; a temperatura ambiente es bastante viscoso. A presión atmosférica (101,3 kPa), su punto ebullición es 290 °C y su punto de fusión de 18 °C; a bajas temperaturas forma cristales que funden a 17,9 °C.

Su fórmula (ver Figura 1.1) muestra tres grupos hidroxílicos que le confieren propiedades como disolvente; una molécula bastante polar e higroscópica, absorbiendo agua rápidamente a temperatura ambiente. Además de ser miscible con agua también lo es con metanol, etanol y con isómeros del

propanol, butanol y pentanol. Su solubilidad es menor en acetona, dietil éter y dioxano. Debido a su posición y, por tanto, a su mayor accesibilidad para otras moléculas, los hidroxilos primarios terminales reaccionan más fácilmente que el grupo hidroxilo secundario o central. Es una molécula susceptible a la oxidación; normalmente los carbonos terminales lo hacen a grupos aldehído o carboxilo mientras que el carbono central lo hace a grupos carbonilo.

La glicerina se caracteriza por ser un compuesto muy estable y compatible con muchas sustancias. Así mismo, presenta propiedades físicas y químicas que permiten su utilización y aplicación en innumerables procesos químicos para la obtención de variados compuestos de interés, principalmente para la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria.

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del glicerol a 20 °C y 101,3 kPa (Alenezi y col., 2010).

Formula química	$C_3H_5(OH)_3$
Densidad	1,26 g/cm ³
Peso molecular	92,1 g/mol
Punto de fusión	18,2 ° C
Punto de ebullición	290 ° C
Coeficiente de temperatura	−0,06 mN/mK
Tensión superficial	64 mN/m
Viscosidad	1,5 Pa.s

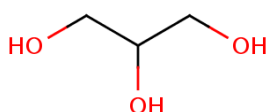


Figura 1.1. Estructura del glicerol (Pagliaro y Rossi, 2008)

La forma más habitual de obtención de la glicerina ha sido la saponificación de grasas y aceites vegetales. Con este procedimiento, la cantidad de glicerina producida no es excesivamente grande y, por lo tanto, el precio del producto ha sido relativamente alto (2,00–2,40 \$/kg). Otras vías de obtención de glicerina natural, aunque en pequeñas cantidades, han sido la fermentación de diversos azúcares o a partir de cloruro de alilo (Chun-Hui y col., 2008).

Actualmente, una de las fuentes de glicerina es la fabricación de biodiesel, donde por cada 100 kg de biodiesel producido se obtienen alrededor de 11 kg de glicerol.

A pesar de la versatilidad de este compuesto, el mercado del glicerol es volátil. Se trata de un intermedio que, en la mayor parte de los casos, se obtiene como un sub-producto de otros procesos. Por tanto, su precio se ve influenciado por la demanda de los productos de origen y de los que se sintetizan a partir del mismo. De igual modo, su valor está en función de si el producto es crudo o refinado. Su precio y demanda ha ido variando a lo largo de los años. Así, desde 1970 hasta 1990, el precio de la glicerina refinada se mantuvo mas o menos estable (entre 1,2-1,8 \$/kg). Ya en los años noventa, se produjo un déficit de glicerol con respecto a las necesidades de la industria que se tradujo en un aumento del precio. Es a partir de 1998, debido al desarrollo del mercado de biodiesel, cuando la situación cambia, haciendo que haya un sobre-suministro de dicho compuesto (que se estima en 900 kt/año) y pocas salidas para el mismo. Debido a ello, el precio de este alcohol baja progresivamente hasta alcanzar los 0,5 \$/kg en 2005 (Miller Klein Assoc., 2006).

La separación del glicerol obtenido a partir del biodiesel es relativamente simple, aunque precisa de un posterior lavado para eliminar el metanol y los ácidos grasos y jabones que pueda arrastrar. Una vez eliminadas dichas impurezas, la glicerina consigue una pureza del 85%. Posteriormente, el compuesto puede ser vendido a otras refinerías o sometido a una mayor purificación para ser usado en aplicaciones farmacéuticas o de química fina. En los últimos años, se ha dado importancia a la obtención del biodiesel mediante materias primas distintas a las habituales (maíz, colza, soja, y otras plantas de uso alimentario), como los cultivos agroenergéticos de arbustos (jatropha, ricino,

entre otras) o utilizando microalgas. Esta nueva obtención del biocarburante es beneficiosa, ya que evita competir por el suelo necesario para la producción de alimentos, además de reducir el impacto ambiental. Otra ventaja añadida es el uso de catalizadores heterogéneos, como enzimas inmovilizadas, que evitan la formación de jabones y permiten la obtención de una glicerina (subproducto del biodiesel), mucho más pura (98%) que con los procesos basados en catálisis homogénea (Da Silva y col., 2009).

El aumento de la producción de biodiesel ha llevado a una disponibilidad mucho mayor de glicerol crudo. Como se ha mencionado anteriormente, la consecuencia de esto es una reducción en su precio, llegándose a una cotización en el año 2002, de 1,1 \$/kg (Tyson y col., 2004) y hasta los 0,3-0,35 \$/kg en 2008 para el glicerol del 85%. Con precios por debajo de 1,00 \$/kg, el glicerol se vuelve un compuesto interesante como materia prima. En Estados Unidos, el precio de esta materia prima se estima entre 0 y 0,07 \$/kg, algunos productores de biodiesel le dan un valor cero e incluso algunos productores tienen que pagar por transportar el glicerol a purificar (Miller Klein Assoc., 2006). En consecuencia, se produce una situación en la que, gracias a la producción de biodiesel, se reduce el coste de la glicerina refinada pero, a su vez, la búsqueda de nuevas aplicaciones del glicerol para que no se convierta en un residuo es de extrema necesidad.

En la actualidad, la producción del biodiesel sigue creciendo en el continente europeo, aunque en menor medida que en años anteriores. Si bien, en 2005 y 2006 la producción de biodiesel creció el 65 y el 54% respectivamente, en 2009 lo hizo solo un 16% (European Biodiesel Board, 2010). No obstante, se puede decir que la producción total de biodiesel en Europa no ha dejado de crecer desde los años noventa. Una de las causas de que dicho continente sea productor del 90% del biodiesel mundial es la Directiva Europea 2003/30/EU que obliga a sus países miembros a usar un 5,75% de biocarburantes en transportes para el 2010. La Figura 1.2 muestra la producción mundial de biodiesel entre 1992 y 2010.

En los últimos 9 años, la producción mundial de biodiesel se ha multiplicado por 10, hasta alcanzar los 12 millones de toneladas al año en 2009. Europa ha sido el principal productor de biodiesel (acapara el 79,5% de los biocombustibles) siendo Alemania, Francia y España los mayores

productores dentro de la Unión Europea. Otros países del mundo como EEUU y Brasil, aglutinan más de la mitad del resto de la producción. Como se muestra en la Figura 1.3, en 2009, Europa obtuvo una cuota de producción, de dicho biocarburante, del 57%; el continente americano, en segundo lugar, con una cuota aproximada del 33%; les siguen con porcentajes mucho menores, Asia con un 7% y Oceanía con un 1%, donde destacan países como, China, India y Australia. Se estima que la producción de biodiesel mundial para los próximos años seguirá creciendo pero no tan aceleradamente (Torres y Carrera, 2010; Biofuels Platform, 2012).

En Europa, la actual directiva 2009/28/CE obliga a todos los estados miembros a que, a finales del 2020, el 10% de la energía consumida en el transporte sea procedente de fuentes renovables. A pesar de que el consumo de biodiesel ha crecido espectacularmente desde el año 2000, las exigencias de la UE se hacen difíciles de cumplir ya que el consumo de biodiesel es insuficiente con respecto a lo que se produce. En 2009, el consumo era de un 4% con respecto al consumo de carburantes (European Biodiesel Board, 2010).

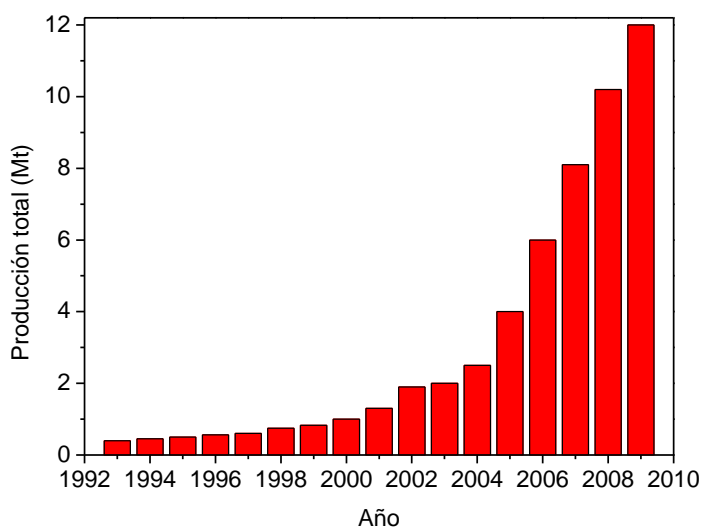


Figura 1.2. Producción mundial de biodiesel
(Demirbas y Demirbas, 2010; Torres y Carrera, 2010)

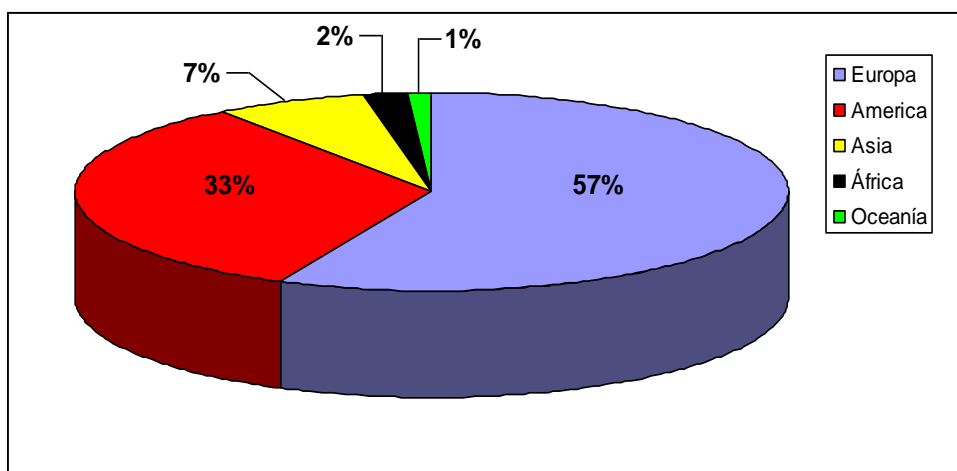


Figura 1.3. Producción mundial de biodiesel en 2009 (12 Mt/año)
(Torres y Carrera, 2010; Biofuels Platform, 2012)

Aplicaciones de la glicerina

Debido a la gran versatilidad y bajo coste, la glicerina está sustituyendo progresivamente a otros polialcoholes, como sorbitol y pentaeritritol, en muchas y variadas aplicaciones (Baumann y col., 1988). La glicerina es requerida en numerosos sectores industriales. Sus tres grandes mercados son: la industria alimentaria, la cosmética y la farmacéutica. Estas tres industrias suman el 64% del consumo del glicerol refinado. En los próximos años se estima un crecimiento del 2,8% anual solo en las aplicaciones de las industrias farmacéutica y cosmética. Igualmente, se estima un incremento de dicho compuesto del 15% para la industria tabaquera y un 13% para la alimentaria (Pagliaro y Rossi, 2008).

Se conocen muchas aplicaciones industriales para el glicerol. Estas pueden ser directas o indirectas (síntesis de derivados). Comenzando por las directas, en la industria alimentaria se usa principalmente como humectante, disolvente, edulcorante, lubricante y para conservar los alimentos. También es usado como fuente de carbohidratos en el mundo del deporte ya que da energía sin incrementar las grasas corporales (U.S. Soybean Export Council, 2007). En el sector alimentario, el consumo de glicerina ha aumentado en los últimos años, consumiéndose 80 t/año, bien como glicerina directamente o bien en forma de derivados. Su crecimiento en este mercado ronda el 4% anual. El mercado de este compuesto en el sector de los cosméticos ha venido

creciendo a un ritmo del 3,5% al año. Una de las principales causas es el consumo espectacular de cremas de protección solar y de cuidado de bebés. Se usa principalmente como emoliente (en las cremas) y suavizante (en los jabones). Por su buena solubilidad, se utiliza como saborizante en la pasta de dientes y otros productos de higiene dental. Además, un 11% de la demanda de glicerol puro es para su utilización como humectante en la fabricación de tabaco.

Entre sus usos indirectos, en la industria alimentaria, se puede utilizar como materia prima para la síntesis de ácido cítrico (aditivo alimentario sobre todo en bebidas frías) y de ácido láctico (las sales y ésteres de dicho ácido son aplicadas en el sector) (Fan y col., 2010). Un derivado importante es el 1,3-dihidroxiacetona (DHA), producto ampliamente utilizado en cosmética (como agente bronceante en las cremas) y también en fungicidas (Ciriminna y col., 2006). Otro compuesto muy solicitado es el 1,3-propanodiol, que puede obtenerse tanto del glicerol puro como del crudo (Nemeth y Sevela, 2008). Se utiliza en muchas industrias, como, por ejemplo, la textil o la cosmética. Una aplicación reciente del 1,3-propanodiol es como monómero en la síntesis de plásticos biodegradables (Saxena y col., 2009).

Destaca, igualmente, el uso de este alcohol en la síntesis de etanol. Este hecho beneficia a la industria del biodiesel, ya que el propio sub-producto (glicerol), puede ser reutilizado para la síntesis de uno de los reactantes para la producción de biodiesel (etanol) (Jarvis y col., 1997). Otros usos se encuentran en la síntesis de aditivos para mejorar las propiedades del biodiesel (Norhasyimi y col., 2010) o para sintetizar acroleína (Fan y col., 2010). En la Figura 1.4 se esquematiza el mercado actual del glicerol.

En la Figura 1.5 se presentan algunas otras reacciones en las que se sintetizan posibles productos a partir de glicerina, algunos ya mencionados anteriormente. La estructura y propiedades que posee este compuesto hacen que aparezca un abanico de reacciones en las que el glicerol se ve involucrado como materia prima o intermedio en la obtención de productos de interés. Algunas de las aplicaciones técnicas indirectas más prometedoras son las siguientes:

- Resinas alquídicas: formación de poliésteres.
- Resinas de colofonia.
- Producción de poli-gliceril-ésteres.
- Espumas de poliuretano.
- Producción de triacetín y acetales.
- Producción de carbonato de glicerol.
- Producción de 1,3-propanodiol y 2,3-butanodiol.
- Producción de ésteres de ácidos cinámicos.

A pesar de tener innumerables aplicaciones, no son suficientes para consumir la producción de glicerol crudo procedente del biodiesel. Así, es interesante abrir nuevos campos de investigación para nuevos usos de esta materia prima, a ser posible, sin que sea necesaria la purificación de la misma para un consumo inmediato.

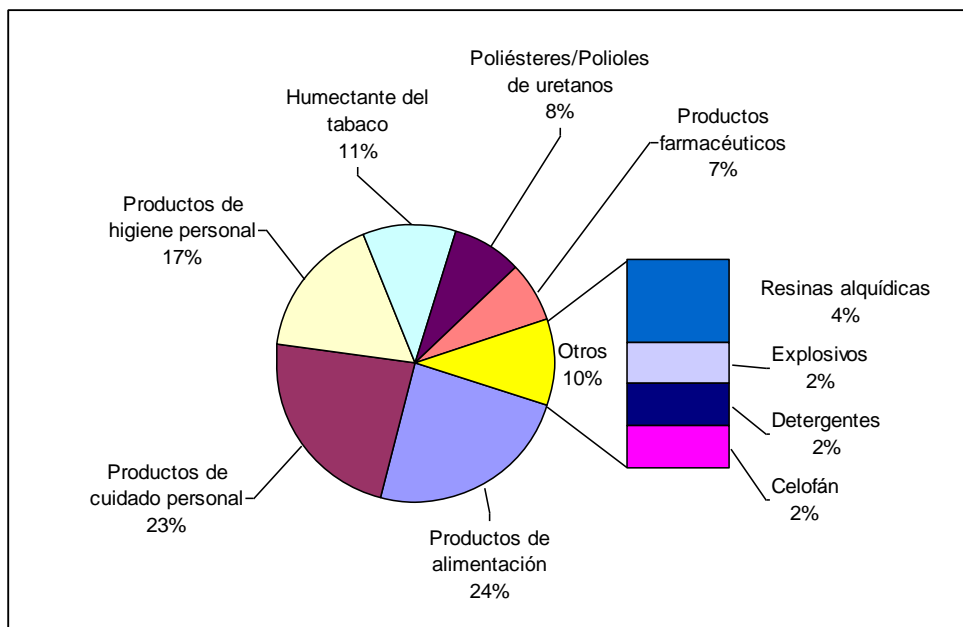


Figura 1.4. Mercado actual del glicerol
(Pagliaro y col., 2007; U.S. Soybean Export Council, 2007).

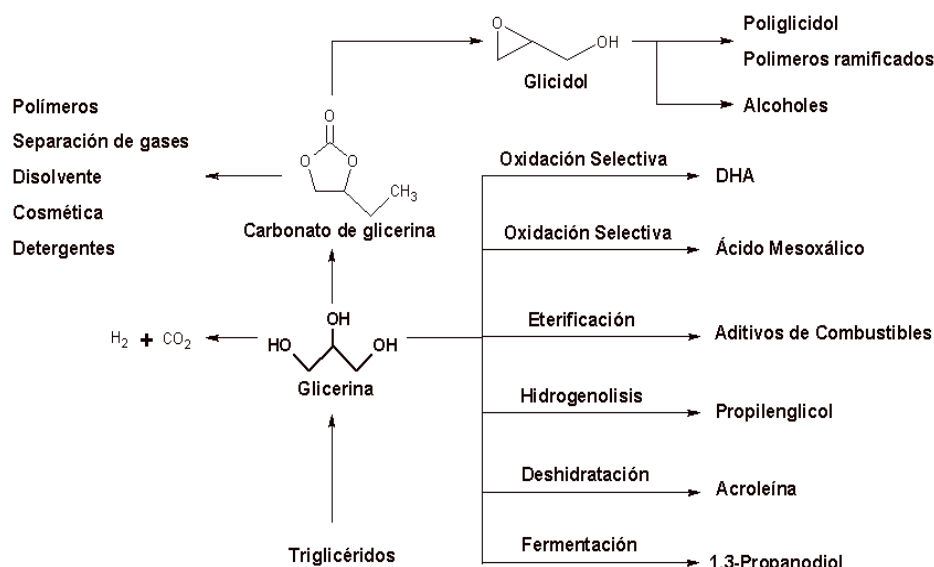


Figura 1.5. Posibles productos obtenidos a partir de la glicerina (Pagliaro y col., 2007).

1.2. REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

La esterificación es una de las reacciones clásicas en la industria química, así como una de las vías más utilizada para la transformación de la glicerina. Cubre un amplio abanico de reactivos y se aplica en una gran variedad de industrias: farmacéutica, cosmética, alimentaria, de plásticos y polímeros, y también en la industria química de base.

Esta reacción se produce cuando un oxácido interacciona con un grupo hidroxilo, que normalmente suele ser un alcohol o un fenol. Los ésteres pueden proceder tanto de ácidos orgánicos como inorgánicos. La reacción de esterificación más habitual se da entre un ácido orgánico carboxílico (R-COOH) y un alcohol (R'-OH), obteniéndose un éster (R-COO-R') y agua. Normalmente, no llegan a desaparecer por completo los reactivos ya que la reacción es reversible. Para favorecer la formación del producto deseado, se recurre al desplazamiento del equilibrio de la reacción por diferentes técnicas: tecnología de membranas (pervaporación), tamices moleculares, vacío o altas temperaturas para evaporar el agua, sales higroscópicas, o la eliminación del agua mediante cualquier cambio de estado (Urtiaga y col., 2003; Wang, 2007; Petkar y Gogte, 2008).

Habitualmente, se utilizan alcoholes de cadena corta, como el metanol (CH₃OH) o el etanol (CH₃CH₂OH), que reaccionan más rápidamente puesto

que son moléculas pequeñas y no tienen cadenas ramificadas que dificulten el proceso. De igual forma ocurre con los ácidos, cuanto más simples sean, más fácil es la formación del éster.

La reacción de esterificación puede tener lugar en presencia o ausencia de catalizador. Normalmente se utiliza un catalizador que acelere el proceso, (Soltes y Zinkel, 1989). No obstante, pese a que las reacciones catalíticas de esterificación son más convencionales, la esterificación térmica (en ausencia de catalizador) es siempre deseable, si no tuviera el inconveniente de ser bastante lenta y producirse a elevadas temperaturas. Por ejemplo, la reacción de propanol o de hexanol con un ácido carboxílico se produce a 150° C. Las propias reacciones de esterificación de glicerina se suelen llevar a cabo a partir de 150°C, ya que por debajo de la misma, la velocidad de reacción es muy baja.

La esterificación catalítica se lleva a cabo frecuentemente con catalizadores ácidos. Los más comunes son el ácido clorhídrico (HCl) y el sulfúrico (H₂SO₄), debido a su fuerte acidez. Estos catalizadores tienen la particularidad de estar disueltos en el medio de reacción y la separación suele ser costosa, además de estar en contacto con el producto. Los catalizadores sólidos ácidos, como las resinas de intercambio iónico, pueden separarse más fácilmente (por filtración) y son reutilizables (acidificándola para un nuevo uso).

El mecanismo de esta reacción implica el ataque del nucleófilo del oxígeno de una molécula del alcohol al carbono del grupo carboxílico. Posteriormente, el protón migra al grupo hidroxilo del ácido que luego es eliminado como agua. La función del catalizador es aumentar la carga parcial positiva del carbono del ácido, mediante la protonación de uno de los oxígenos del mismo. Esto se consigue con catalizadores que sean más ácidos que el propio ácido reaccionante. El mecanismo de la reacción de esterificación catalítica se muestra en la Figura 1.6.

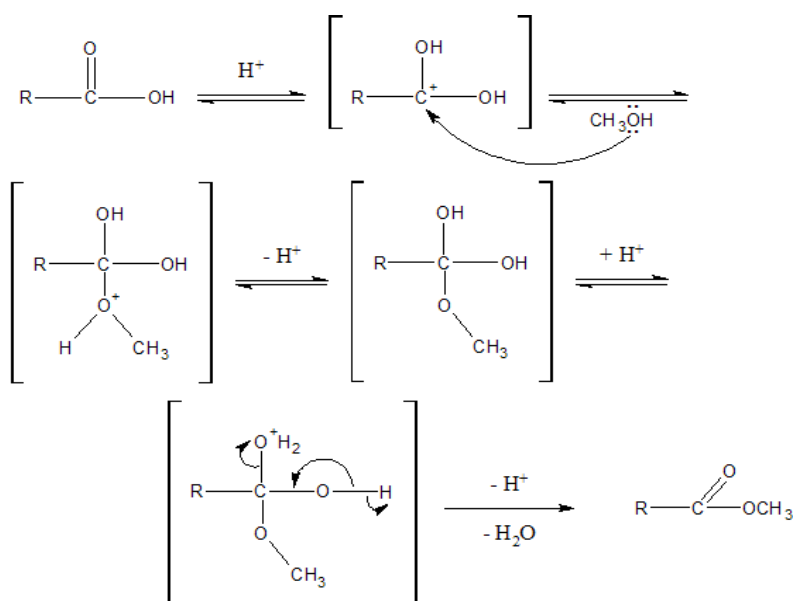


Figura 1.6. Mecanismo de la esterificación empleando un catalizador ácido

Aplicaciones de los ésteres

Los ésteres tienen una gran variedad de aplicaciones en múltiples sectores industriales gracias a sus propiedades químicas. Suelen ser líquidos neutros, incoloros, con un olor agradable, solubles o insolubles en agua (según su tamaño molecular y características), pero solubles, en general, en disolventes orgánicos. Como se ha mencionado anteriormente, forman parte de la naturaleza y son responsables de los aromas de muchas frutas (manzanas, plátanos, fresas, entre otras). Son compuestos más hidrosolubles que cualquier hidrocarburo con el mismo número de carbonos y eso se debe a que participan como aceptor en los enlaces de hidrógeno. Son más polares que los éteres pero menos que los alcoholes. A su vez, son más volátiles que un alcohol o ácido de similar peso molecular.

Enumerando algunas aplicaciones, los ésteres de bajo peso molecular son líquidos y se utilizan como disolventes, sobre todo los acetatos de los alcoholes metílico, etílico y butílico. Además, muchos de ellos suelen tener un olor afrutado y por tanto son perfectos para la fabricación de perfumes y aromas artificiales, así como aditivos alimentarios, como en los caramelos. Los aceites naturales y grasas son triglicéridos (trioles de la glicerina con ácidos grasos) que se obtienen de las plantas y productos animales y están presentes

en todo tipo de aceites, en la manteca, en la margarina, etc. El acetatopropionato de celulosa y el acetatobutirato de celulosa tienen una gran importancia como materiales termoplásticos. La nitroglicerina, un explosivo importante, es el éster del ácido nítrico y la glicerina. Casi todos los insecticidas contienen ésteres (Ogliaruso y Wolfe, 2010). El acetato de etilo es uno de los ésteres más populares ya que se usa como disolvente en los barnices de uñas, pinturas, adhesivos, fragancias; su producción anual es de 1,2 Mt/año, aproximadamente. Los ftalatos de dialquilo se encuentran en los plastificantes para conservar los polímeros y que no se vuelvan quebradizos (Otera y Nishikido, 2010). El acetato de metilo es un disolvente para aceites y resinas. El salicilato de metilo es el ingrediente mayoritario en las gaseosas “birch beer” y le da el sabor a menta a los chicles o a las pastas de dientes (Ogliaruso y Wolfe, 2010). En el campo de los medicamentos, cabe destacar el uso de nitrito de etilo como diurético o el nitrito de amilo que se usa en los tratamientos de asma o contra los ataques epilépticos. Uno de los ésteres más utilizados en la industria farmacéutica es el ácido acetilsalicílico o aspirina, que tiene propiedades antiinflamatorias, analgésicas y de prevención contra el infarto de miocardio, entre otras. Los ésteres de glicerina de elevado peso molecular (C_{16} - C_{18}) se utilizan como aditivos en combustibles (Brewster, 1987), entre otras aplicaciones.

Catalizadores usados en esterificación

Como se ha comentado en el apartado anterior, los catalizadores de esterificación pueden ser tanto ácidos como básicos, pero normalmente suelen ser de tipo ácido ya que tienden a ceder protones al ácido carboxílico, de acuerdo a la reacción mostrada esquemáticamente en la Figura 1.7. Habitualmente, se utilizan catalizadores básicos (carbonatos e hidróxidos de alcalinos ó alcalinotérreos) para las reacciones de transesterificación, como la producción de biodiesel (Chun-Hui y col., 2008).

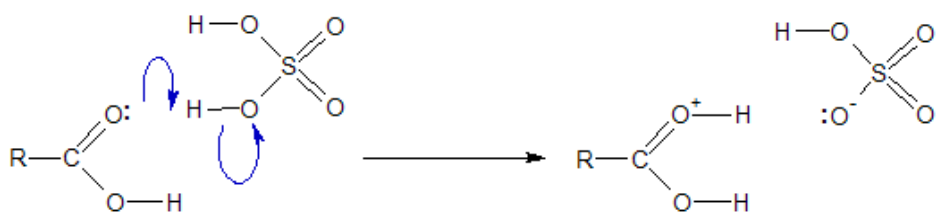


Figura 1.7. Activación de un éster por un catalizador ácido

Dentro de esta clasificación, se puede hablar de catalizadores homogéneos (que se mezclan con reactivos y productos en la misma fase) y heterogéneos (soportados sobre polímeros y/o cerámicas o bien másicos). Los catalizadores homogéneos de tipo ácido más utilizados son los tradicionales ácidos de Brönsted (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HBr , ácidos sulfónicos como el p-toluensulfónico o PTSA), o los de Lewis (SnCl_4 , BCl_3 , entre otros) (Otera y Nishikido, 2010).

Debido a sus ventajas frente a los homogéneos, en los últimos años, se ha producido un incremento en el desarrollo de los catalizadores ácidos heterogéneos, tanto sobre materiales porosos como no porosos. La diferencia frente a los homogéneos radica principalmente en una mayor facilidad para la separación del catalizador (filtración) y su reutilización. Además, permiten mayores rendimientos por ser más selectivos, evitan la coloración provocada por otros catalizadores, como el ácido sulfúrico y, por tanto, corrientes residuales menos tóxicas. Sin embargo, se sabe que la actividad de los catalizadores sólidos es más baja que la de los homogéneos debido a una menor accesibilidad de su centro activo y su naturaleza higroscópica (absorben agua afectando a su actividad) (Rác y col., 2006). Este hecho se vuelve más complejo con glicerina como sustrato, ya que el medio de reacción es bifásico, originando problemas de transferencia de materia (De Gracia, 2009). De igual manera, algunos de estos catalizadores poseen poros interconectados (como las zeolitas o materiales mesoporosos), que no suelen tener el mismo tamaño y geometría.

Algunos ejemplos de catalizadores heterogéneos de intercambio iónico, muy habituales en esterificación y clasificados según su soporte, son los siguientes (Harmer y Sun, 2001; Barrault y col., 2002; Rác y col., 2006):

- Catalizadores basados en soportes inorgánicos:
 - Aluminosilicatos como arcillas ácidas y zeolitas (meso y microporosos).
 - Sólidos mesoporosos, utilizados en este trabajo.
 - Óxidos de metales de transición (macroporosos)
 - Óxidos de litio y de magnesio.
- Catalizadores basados en soportes orgánicos:
 - Resinas de intercambio iónico, como Amberlyst, Lewatit o resinas de Nafion.

Otros catalizadores usados son las enzimas, un tipo de biocatalizadores. La enzima más utilizada en reacciones de esterificación es la lipasa B de la levadura *Candida antartica* (CALB), muy selectiva para la formación de monoglicéridos cuando el agente acilante es un ácido de tipo aromático. El inmovilizado comercial de uso más extendido es Novozyme 435 de Novo Nordisk (José y Briand, 2010).

Las resinas pueden trabajar a temperaturas inferiores a 110 °C, y por tanto son idóneas para la síntesis de ésteres de bajo peso molecular (Teo y Saha, 2004). Los catalizadores heterogéneos de tipo inorgánico antes mencionados, pueden operar a temperaturas entre 220 y 250 °C.

Las resinas de intercambio iónico consisten en una matriz polimérica basada en la estructura estireno-divinilbenceno. Además de sus aplicaciones de intercambio iónico, en la industria se emplean como catalizadores de reacciones de esterificación y transesterificación. Rohm and Haas propone el uso de las resinas como catalizadores sólidos ácidos capaces de reemplazar a los catalizadores homogéneos en numerosas reacciones de esterificación (Lundquist, 1995). El proceso convencional de esterificación usando catalizadores homogéneos, como ácido sulfúrico, puede producir la contaminación del éster final. El uso de las resinas minimiza los residuos y el impacto ambiental de los procesos químicos. Un ejemplo del uso de estos catalizadores es la esterificación de anhídrido maleico con etanol, para producir dietil maleato con conversión elevada. El producto posteriormente es hidrogenado para dar alcoholes lineales, utilizados en detergentes. Este proceso ha sido comercializado por Rohm and Haas y ha sido usado satisfactoriamente por BASF (Harmer y Sun, 2001). Otros autores han descrito

un proceso catalítico de síntesis de antranilato de metilo (grado de perfumería) a partir de ácido antranílico y metanol, respetuoso con el medio ambiente (Yadav y Krishnan, 1998). Entre los catalizadores estudiados, Amberlyst 15 e Indion-130 fueron los más efectivos. Amberlite XH 2071 es una resina que ha demostrado ser muy efectiva en la fabricación de ésteres de ácido metacrílico (a partir dicho ácido con alquil t-butileter, a 55 °C) con una selectividad del 98% (Yoshida y Okita, 1996). Estudios recientes han demostrado que la resina Nafion®/Sílice muestra buenos resultados en procesos de esterificación (Rác y col., 2006). La reacción de esterificación de ácido láctico con isobutanol y n-butanol en presencia de una resina ácida de intercambio iónico (Weblyst, 2009) permite la obtención de ésteres útiles como saborizantes y disolventes (Qu y col., 2009). Los aceites usados de cocina son algunos de los compuestos utilizados en la producción del biodiesel; el problema es que generan ácidos grasos libres que producen problemas de saponificación durante la transesterificación. La esterificación de estos ácidos grasos, mediante catalizadores como Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlyst-16 and Dowex HCR-W2, reduce su concentración hasta niveles adecuados (Özbay y col., 2008).

Se han propuesto otros materiales porosos. Se han clasificado como micro-, meso- y macroporosos, dependiendo del tamaño del poro. Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos, se caracterizan por ser buenos catalizadores de esterificación debido a su fuerte acidez, su estructura ordenada, el tamaño de poro y una gran área superficial (Valtierra, 2004). En concreto, son buenos para la esterificación de alcoholes con ácidos orgánicos de bajo peso molecular (Perez-Pariente y col., 2003). Estudios recientes proponen la esterificación de ácido oleico con etanol utilizando un catalizador de óxido de wolframio soportado en zeolita, obteniéndose buenos resultados (conversión del 74% en 2h a 200°C) (Costa y col., 2012).

Los materiales mesoporosos más comunes son obtenidos a partir de silicatos y aluminosilicatos. Para la síntesis de estas estructuras se ha empleado habitualmente el método sol-gel. Este tipo de catalizadores se caracteriza por una elevada superficie específica, con poros de diámetro medio, que permiten la entrada de moléculas voluminosas como las procedentes del petróleo. La primera síntesis de un material mesoporoso fue

descrito en una patente de 1969. En 1992, científicos de “Mobil Oil Corporation” obtuvieron un material mesoporoso de sílice, “Mobil Composition of Matter No. 41” (MCM-41) con una matriz hexagonal muy ordenada y una distribución de tamaño de poro muy pequeña (entre 1,5 y 10 nm) (Taguchi y Schüth, 2005). No obstante, la actividad de los catalizadores MCM-41 es menor que la de las zeolitas; una estrategia para incrementar su actividad catalítica, manteniendo los beneficios que proporciona un diámetro de poro mayor, es introducir, de manera controlada, nuevos grupos ácidos en la superficie. La primera información que se tiene sobre el uso de estos materiales es en la esterificación del sorbitol con ácido láurico (Van Rhijn y col., 1998). Se han descrito en la literatura catalizadores basados en sílices mesoporosas, tipo MCM-41, funcionalizadas con grupos sulfónicos que presentan una buena actividad y selectividad en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos (Díaz y col., 2001). Existe una gran variedad de catalizadores mesoporosos; las propiedades del material ordenado dependen del tipo de sílice elegida o del surfactante usado en su síntesis, así como de la ruta elegida para introducir el grupo funcional (catalítico). Otros autores han sintetizado un material mesoporoso a partir de surfactantes neutros, como las aminas primarias y óxidos de polietileno, llamado HMS (sílice mesoporosa hexagonal) (Pinnavaia y col., 1987). Sin embargo, se está intentando evitar el uso de surfactantes en la síntesis de estos catalizadores debido a su elevado precio. Estudios recientes han desarrollado nuevos tipos de materiales mesoporosos (con elevada superficie y una estructura sílice-titanio o sílice-aluminio) que eliminan dichos surfactantes. Además, en dichos materiales se utiliza un intermedio fluorado para introducir el grupo funcional, actuando sobre el volumen total de los poros y su diámetro; estos materiales son buenos catalizadores en reacciones con ácidos y reacciones redox (Reale y col., 2005). Este tipo de catalizadores son los que se van a utilizar en el presente trabajo para la esterificación heterogénea de glicerina con ácidos cinámicos.

Los catalizadores como los óxidos de metales se caracterizan por ser estructuras macroporosas. La más utilizada es la estructura de óxido de silicio por ser la más estable (Valtierra, 2004). Los óxidos de metales, como el óxido de zinc, de titanio, de silicio o combinaciones de los mismos, soportados en óxido de zirconio, son usados tanto en esterificación como en tran-

sesterificación de triglicéridos, para la obtención de biodiesel (Manhoe K. y Salley S., 2011).

Esterificación de glicerina

De los ésteres de glicerina con ácidos carboxílicos, los de mayor producción son los triglicéridos, de diversos ácidos, sobretodo ácidos resínicos (De Gracia, 2009), pero los de mayor interés en el futuro para la industria química son los monoglicéridos y diglicéridos, y en menor medida, los triglicéridos. De manera general, dichos ésteres son ampliamente utilizados en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica. No obstante, los ésteres de glicerina (mono- y di-) son también utilizados en otras industrias; un ejemplo de ello es la utilización de mono y diglicéridos de ácidos grasos como aditivos en los aceites lubricantes (Brewster, 1987).

Los mono y diglicéridos son los emulsionantes sintéticos más utilizados en la industria alimentaria y cosmética. En 2006, el mercado de emulsionantes en alimentación se estimó en más de 400 kt/año, de las cuales aproximadamente un 10% eran mono-oleínas (monoglicéridos de ácido oleico). Emulsionantes, como el mono-estearato de glicerol (GMS), se usan como aditivos en la fabricación del pan, en la fabricación de margarina o en la industria cosmética y farmacéutica. Los procesos principales por los que se obtienen comercialmente estos glicéridos son:

- Esterificación directa de glicerina con ácidos grasos.
- Glicerólisis de aceites o grasas naturales o hidrogenadas.

En la industria alimentaria, un ejemplo de utilización de los diglicéridos, es su incorporación en aceites de fritura. Los diglicéridos tienen la ventaja de ser estables a elevadas temperaturas (temperaturas de cocinado). Por otro lado, no se absorben tan fácilmente por el intestino como los triglicéridos y, por tanto, existe una menor acumulación de los mismos en el organismo. Estas dos características han hecho que la empresa japonesa Koa sintetice y comercialice un aceite rico en diglicéridos, debido al incremento de los problemas de obesidad en su país (Pagliaro y Rossi, 2008). Igualmente, los diglicéridos son usados como intermedios en la síntesis de triglicéridos regioselectivos, quirales y de fosfolípidos (Mank y col., 1976).

En la industria cosmética, los mono-, di- y tri-glicéridos son ampliamente usados. La mayoría de los productos contienen cadenas cortas de triglicéridos (triglicéridos de ácido caprílico o poli-glicéridos de ácido linoleico y linolénico) (Santus y col., 2009). Por otro lado, los monoglicéridos se han usado principalmente como emulsionantes, pero actualmente se utilizan también como emolientes, así como componentes en desodorantes y preservativos (dependiendo de la longitud de la cadena del ácido graso). Igualmente, tanto los mono- como los diglicéridos se incluyen en cremas y lociones como agentes para mejorar la consistencia de dichos productos (Pagliaro y Rossi, 2008).

De manera general, las aplicaciones de los ésteres de glicerina son las siguientes:

- Agentes dispersantes y disolventes para principios activos.
- Vehículos para inyectables.
- Emulsionantes.
- Agentes sobreengrasantes para champú, baños de espuma, y preparados a base de soluciones alcohólicas.
- Agentes que facilitan la incorporación de principios activos liposolubles.
- Recubrimientos alimentarios, formando un film que evita la oxidación y la pérdida de peso.
- Lubricantes alimentarios.
- Diluyentes de perfumes.
- Productos intermedios en la industria textil y de curtición.

Estudios recientes aportan una nueva aplicación de los ésteres de glicerina en cremas solares como posibles filtros de protección solar. En concreto, se sintetizan ésteres de ácidos fenólicos, como el ácido cinámico y derivados (ácido p-metoxicinámico), entre otros (Holser, 2008).

1.3. ÁCIDOS CINÁMICO Y p-METOXICINÁMICO

Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos se caracterizan por poseer al menos un grupo hidroxilo unido directamente o a través de una cadena a un anillo aromático (anillo bencénico). El más simple de estos compuestos es el fenol. En este compuesto, sin embargo, el grupo hidroxilo está influenciado por el anillo aromático haciendo que los fenoles sean ácidos débiles. Existen compuestos que tienen más de un grupo hidroxilo unido a uno o más anillos bencénicos.

Los compuestos fenólicos tienen su origen en el mundo vegetal. Son unos de los principales metabolitos secundarios de las plantas y su presencia en el reino animal se debe a la ingestión de las mismas. Son sintetizados por las plantas mediante dos vías: la vía del ácido shikímico o la vía del ácido malónico (o por las dos, por ejemplo los flavonoides) (Balasundram y col., 2006). Se han realizado diversas clasificaciones de los compuestos fenólicos atendiendo a distintos criterios. Según el número de carbonos, teniendo en cuenta el número de carbonos de los anillos aromáticos y los carbonos pertenecientes a la/s cadena/s unidas a dichos anillos; como se muestra en la Tabla 1.2.

Entre la gran variedad de compuestos fenólicos, uno de los grupos importantes son los llamados ácidos fenólicos. Los ácidos fenólicos comprenden dos grupos: los ácidos benzoicos (C_6-C_1) y los cinámicos (C_6-C_3).

El grupo de los ácidos cinámicos, son abundantes en las plantas. Los ácidos pertenecientes a este grupo tienen el mismo esqueleto, varían en el número de grupos hidroxilo y metoxi, como se muestra en la Figura 1.8. Los ácidos fenólicos, particularmente el cafeico, ferúlico y sinápico, son considerados como potentes antioxidantes (su función en la naturaleza). Algunos resultados evidentes de su actividad antioxidante depende fuertemente de su estructura y de la presencia de grupos hidroxilo y metoxi en su estructura aromática (Gaspar y col., 2009).

El presente trabajo se centrará en el estudio de la esterificación de ácidos cinámicos (C_6-C_3), concretamente del ácido cinámico y p-metoxicinámico.

El ácido cinámico, $C_6H_5CH=CHCOOH$, cuya fórmula desarrollada se muestra en la Figura 1.8, es un ácido blanco cristalino, ligeramente soluble en agua. Su punto de fusión es de $133^{\circ}C$ y el de ebullición es de $300^{\circ}C$. Se puede obtener del aceite de canela, de bálsamos como el storax, o de la manteca de karité; también puede obtenerse de manera sintética.

Tabla 1.2. Clasificación de los compuestos fenólicos en función del número de carbonos.

Numero de carbonos	Grupo
C6	Fenoles simples
C6 -C1	Ácidos benzoicos y relacionados
C6 -C2	Acetofenonas y ácidos fenil acéticos
C6 -C3	Ácidos Cinámicos y relacionados
C6 -C3	Cumarinas y relacionados
C6 -C3 -C6	Flavonoides y relacionados
C6 -C1 -C6	Benzofenonas y Estilbenos
C6 -C2 -C6	Xantonas

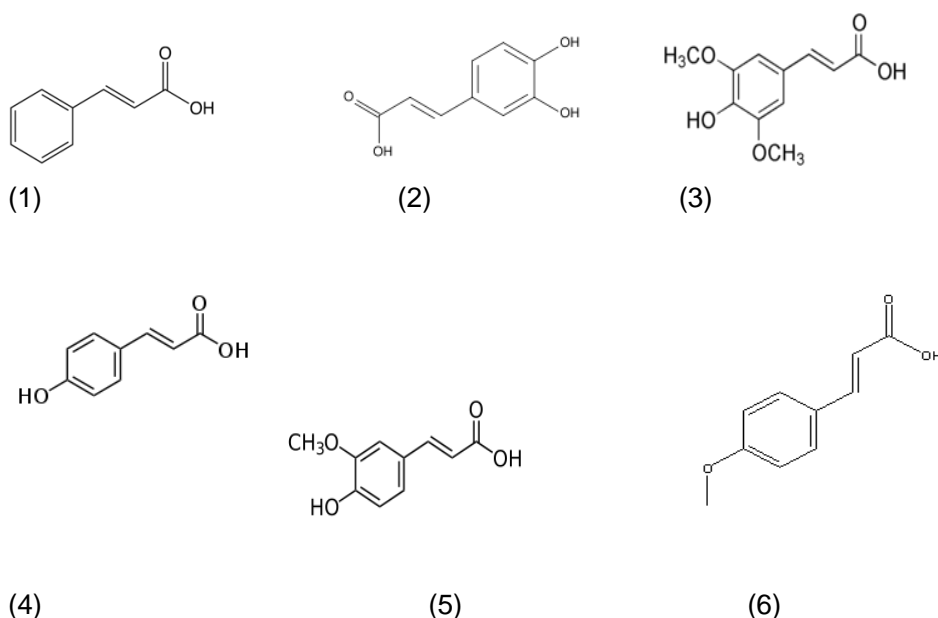


Figura 1.8. Ácidos de la familia del cinámico. (1) cinámico, (2) cafeico, (3) sináptico, (4) cumárico, (5) ferúlico, (6) p-metoxicinámico.

En la actualidad, el ácido cinámico tiene muchas aplicaciones, principalmente en las industrias farmacéutica, alimentaria y cosmética. Se utiliza para la fabricación de perfumes, sabores y productos farmacéuticos mediante sus ésteres, como el metil-, etil- y benzil-cinamato, entre otros (Figuerola y Villeneuve, 2005). Algunos autores han sintetizado un saborizante y antimicrobiano utilizando ácido cinámico, así como ciertas sales y ésteres del mismo (Cirigliano y col., 2000). Se ha mostrado una menor atención a la actividad antioxidante de ácidos fenólicos simples, como el ácido benzoico y cinámico, pero que igualmente poseen esa capacidad. Así, se ha estudiado la capacidad de reducir la ferrilmioglobina mediante derivados del ácido cinámico y benzoico y la inhibición de la modificación oxidativa de LDL (low-density lipoprotein), inducida por azoiniciadores (2,2-azobis(2-amidinopropano), dihidroclorida (AAPH)) y catalizadores metálicos (Laranjinha y col., 1995).

Se han diseñado soportes para inmovilizar enzimas con diferente peso molecular y propiedades estructurales, incluida la β -galactosidasa, basados en los ésteres carbohidratados del ácido cinámico (Rojas-Melgarejo y col., 2006).

También se ha estudiado el efecto inhibidor de los ésteres de ácido cinámico en reacciones (tanto de oxidación como de reducción) catalizadas por enzimas, en concreto las catalizadas por 17 β -hidroxiesteroide deshidrogenasa del hongo *Cochliobolus lunatus* (17 β -HSDd). Esta enzima está involucrada en la síntesis de las hormonas sexuales, pero también está implicada en el desarrollo de enfermedades infantiles, así como del Alzheimer, entre otros problemas (Gobec y col., 2004). Los ésteres del ácido cinámico son importantes intermedios y subestructuras claves en medicamentos. Particularmente, se ha descrito un proceso de fabricación de 3,4-difluorocinamato (Wilken y Kanschik-Conradsen, 2005).

El ácido cinámico es un componente ampliamente usado en cosméticos, champús, jabones de baño, así como en otros productos, como detergentes. Un ejemplo de ello es la fabricación de cinamatos mediante la esterificación directa de ácido cinámico con alcoholes alifáticos, usando sales de polianilina como catalizador (Palaniappan y Sairam, 2006).

Además, los ésteres del ácido cinámico se usan habitualmente como filtros orgánicos ultravioletas en cosméticos y cremas solares (Freitas y col., 2001). Son compuestos muy usados el OMC (octil-metoxicinamato ó 2-etilhexil-

p-metoxicinamato), así como los ésteres de ácidos grasos de cadena larga, entre otros (Holser y col., 2008).

El ácido p-metoxicinámico $C_{10}H_{10}O_3$, es un ácido blanquecino, con un punto de ebullición entre 171 y 175 ° C, cuya molécula desarrollada se muestra también en la Figura 1.8. Los derivados de este ácido son muy utilizados en cosmética y farmacia.

De la esterificación del ácido p-metoxicinámico con 2-etilhexanol se obtiene el octil-metoxicinamato (OMC) ($C_{18}H_{26}O_3$). Este cinamato es el más usado como filtro ultravioleta (a una longitud de onda máxima de 311 nm). El OMC es un líquido transparente muy poco soluble en agua, se utiliza frecuentemente en combinación con otros absorbentes ultravioletas. El OMC normalmente exhibe características predominantemente lipofílicas ya que no posee ningún grupo hidroxilo. Sin embargo, esta propiedad, en algunos casos, es una desventaja, como en el caso de su uso en cremas de uso tópico. Un compuesto con características más hidrofílicas podría limitar la penetración del mismo a través de la piel y, por lo tanto, evitar posibles problemas asociados a su acumulación en el interior del cuerpo y a su eliminación (Holser y col., 2008).

Algunas patentes revelan el uso de estos ésteres en la industria cosmética y, en particular, en composiciones de uso tópico, más concretamente en cremas solares. Un ejemplo del uso del OMC está en la fabricación de lociones solares compuestas por butil metoxidibenzoil metano (protector UV-A), octil metoxicinamato y compuestos estabilizadores de bario (Bonda, 2001). De igual manera, se ha sintetizado una nueva composición dermatológica consistente en OMC y un polímero poliamínico (Boussouira y Candau, 2002). Otro ejemplo del uso de este compuesto es la fabricación de protectores de la piel y el pelo frente al daño ocasionado por los rayos UV, utilizando una mezcla de los compuestos OMC y etil-hexil-salicilato (Langner, 2009). Hay otras muchas aplicaciones además de las citadas, por lo que el octil-metoxicinamato es uno de los compuestos más ampliamente usados en la industria cosmética y farmacéutica.

Otros derivados del ácido p-metoxicinámico han sido igualmente estudiados debido a su posible interés en la industria cosmética como posibles filtros ultravioleta. Un ejemplo de ello es la síntesis de ésteres de glicerina y ácido p-metoxicinámico, como son el 1,3-dipalmitoil-2-p-metoxicinamoil-1,2,3-

propanotriol y el 1,3-dioctanoil-2-p-metoxicinamoil-1,2,3-propanotriol (De Freitas y col., 2005).

1.4. FILTROS ULTRAVIOLETA Y CREMAS SOLARES

Cremas solares

Los filtros ultravioletas son compuestos que, individualmente o mezclados con otros filtros, protegen de la radiación ultravioleta (UV). Su funcionamiento, desde el punto de vista molecular, se rige principalmente por tres mecanismos: absorción, dispersión (scattering) y reflexión (dispersión por retroceso) (Lim y Draelos, 2009).

En la dispersión (scattering), la radiación incidente no tiene frecuencia de resonancia con la energía de transición de la molécula. Sin embargo, el dipolo de la molécula oscila con la frecuencia de radiación. Este fenómeno de oscilación hace que la molécula emita radiación con una frecuencia igual a la original pero en diversas direcciones, atenuando la radiación en la dirección incidente. Por el contrario, en la absorción, existe una resonancia entre la radiación incidente y la energía de transición de la molécula, lo que provoca la transferencia de energía a la molécula. Cuando los dos mecanismos se producen, el efecto total se denomina extinción, siendo la suma de la absorción y de la dispersión. La fuerza de extinción por mol se caracteriza por el coeficiente molar de decaimiento de extinción ϵ (L/mol.cm).

En función del mecanismo utilizado por los filtros para atenuar la radiación UV, existen dos tipos principalmente:

- *Absorbentes orgánicos (filtros orgánicos).*
- *Bloqueadores inorgánicos (filtros inorgánicos).*

Los filtros orgánicos actúan absorbiendo la radiación ultravioleta excitándose a un estado de energía superior. Cuando la molécula de un compuesto orgánico absorbe un fotón ultravioleta, pasa del nivel fundamental (S_0) al primer nivel de excitación electrónica (S_1). Esta energía absorbida puede ser eliminada por varios caminos, como se indica en la Figura 1.9.

Desde el nivel S_1 , la energía puede eliminarse directamente mediante fluorescencia, por foto-reacciones, o se puede producir una transición de

energía sin emitir radiación, debido a que la energía se distribuye dentro de la molécula. Este último proceso puede ocurrir mediante el cruce de intersistemas (ISC) o mediante la conversión interna (IC). El ISC lleva al primer estado de triplete (T_1); en este estado, la energía puede ser disipada emitiendo un fotón (fosforescencia), transfiriendo energía a otras moléculas o mediante reacciones fotoquímicas. La conversión interna lleva a un estado excitado (S_0^*), que es el estado electrónico fundamental, pero la energía de excitación ha hecho migrar la molécula a otros modos vibracionales. La energía en este estado excitado puede ser disipada mediante la emisión de un fotón infrarrojo (IR), por ejemplo calor, o mediante la desactivación colisional de los estados vibracionales por colisiones con moléculas adyacentes (el mecanismo más importante).

Hay que destacar que se buscan absorbentes de radiación ultravioleta (filtros orgánicos) con una velocidad alta de IC, puesto que esto conlleva una mayor fotoestabilidad ya que las moléculas no son degradadas.

En los filtros inorgánicos, como el óxido de titanio o el óxido de zinc, los mecanismos de atenuación de la radiación son la absorción, principalmente, y la dispersión. Estos materiales son semiconductores, con una banda de energía prohibida grande ("band gap") entre la banda de valencia y la de conducción. En este tipo de materiales, la radiación ultravioleta es absorbida cambiando un electrón desde la capa de valencia a la de conducción, como se esquematiza en la Figura 1.10.

Las partículas del óxido de titanio, tienen un tamaño entre 10 y 30 nm, mientras que las de óxido de zinc se encuentran entre 10 y 200 nm. La relación entre la atenuación de la radiación UV con la dispersión y la absorción, depende fuertemente del tamaño de las partículas. Así, cuanto mayor es el tamaño de partícula, mayor es la relación dispersión/absorción. El mecanismo predominante en las cremas solares es la absorción, ya que poseen partículas pequeñas.

Los filtros ultravioleta se usan mayoritariamente en protectores o cremas solares para proteger la piel, pero también son usados para otras aplicaciones, como es el caso de la fotografía donde reducen la falta de nitidez provocada por la radiación UV.

Además, actualmente, estos filtros son usados en la mejora de productos cosméticos o farmacéuticos distintos de las cremas solares. Así, el

compuesto 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-ácido benzoico-n-hexiléster (filtro UV), se usa en preparaciones cosméticas y farmacéuticas para el tratamiento del pelo, y como filtro ultravioleta para mejorar las propiedades del producto (Heidenfelder y col., 2004). Otro ejemplo es el uso de filtros UV para intensificar la espumación de formulaciones cosméticas y dermatológicas autoespumantes. Se usan para reducir el tamaño de las burbujas de los cosméticos espumantes, especialmente cuando contienen un componente de tipo aceite polar. Estas espumas son de mayor calidad que las que contienen aceites tipo no polares; sin embargo, cuando a las espumas con componentes tipo aceite polar se les añade filtros UV, mejoran sus propiedades hasta el punto de superar a las de tipo no polar (Eitrich y col., 2007).

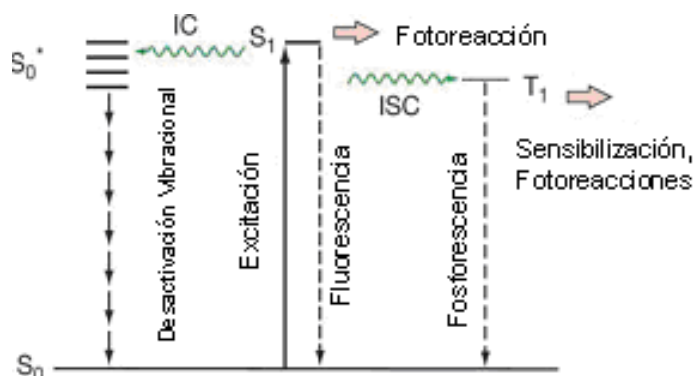


Figura 1.9. Excitación de las moléculas orgánicas y los caminos de desactivación

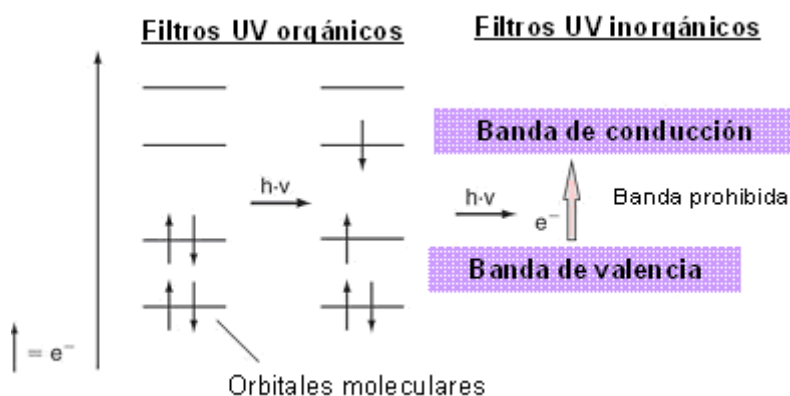


Figura 1.10. Mecanismos de absorción de filtros ultravioletas orgánicos e inorgánicos

Filtros ultravioletas en cremas solares

Se denomina radiación ultravioleta (UV) al conjunto de radiaciones del espectro electromagnético con longitudes de onda menores que la radiación visible (luz), desde los 400 hasta los 150 nm (De Mora y col., 2000). Se suelen diferenciar tres bandas de radiación UV, como se muestra en la Figura 1.11: UV-A, UV-B y UV-C.

- UV-A: banda de los 320 a los 400 nm. Es la más cercana al espectro visible y no es absorbida por el ozono, por tener una energía asociada muy baja.
- UV-B: banda de los 280 a los 320 nm. Es absorbida casi totalmente por el ozono, aunque algunos rayos de este tipo llegan a la superficie de la Tierra. Es un tipo de radiación dañina, especialmente para el ADN, provocando melanoma y otros tipos de cáncer de piel. También puede estar relacionada, aunque esto no es tan seguro, con daños en algunos materiales, cosechas y formas de vida marinas.
- UV-C: banda de las radiaciones UV con longitud de onda menores de 280 nm. Este tipo de radiación es extremadamente peligrosa, pero es absorbida completamente por el ozono y el oxígeno atómico.

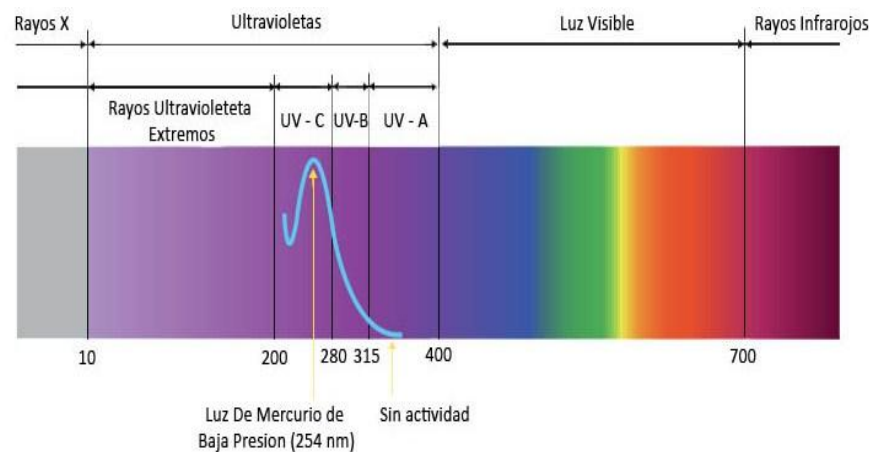


Figura 1.11. Espectro electromagnético

El oxígeno y el ozono estratosféricos absorben entre el 97 y el 99% de las radiaciones UV procedentes del Sol. La cantidad de radiación UV-B recibida en la superficie depende mucho de la latitud y la altura sobre el nivel del mar. Cerca de las zonas polares, el sol está siempre bajo en el horizonte y los rayos solares atraviesan capas más espesas de atmósfera, por lo que la exposición a UV-B es, de media, unas mil veces menor en las zonas polares que en el ecuador. También influye la cubierta de nubes, que protege más cuanto más gruesa es, y la proximidad a las zonas industriales, porque la contaminación con ozono troposférico, típica del smog fotoquímico, filtra estas radiaciones.

La radiación UV-B interfiere con los enlaces del ADN dañando la molécula. Muchos de estos errores son reparados por los sistemas enzimáticos de la célula pero algunas mutaciones perviven y pueden producir diversos cánceres, especialmente de piel. El 90% de los cánceres de piel se atribuyen a los rayos UV-B y se supone que una disminución en la capa de ozono de un 1% podría incidir en aumentos de un 4 a un 6% de distintos tipos de cáncer de piel, aunque esto no está claro en el caso del más maligno de todos: el melanoma, cuya relación con exposiciones cortas pero intensas a los rayos UV parece notoria, aunque poco comprendida, y puede llegar a manifestarse hasta 20 años después de la sobreexposición al sol.

La exposición a dosis altas de rayos UV puede dañar los ojos, especialmente la córnea, que absorbe muy fácilmente estas radiaciones. A veces se producen cegueras temporales y la exposición crónica se asocia con mayor facilidad al desarrollo de cataratas.

Una de las mayores preocupaciones derivadas de la formación del agujero de ozono de la Antártida ha sido ver la influencia del incremento de rayos UV en el plancton marino de los mares de la zona. Los organismos del plancton se concentran en la capa de unos 2 metros próxima a la superficie oceánica y son fundamentales en la cadena trófica. Algunos estudios han encontrado descensos en su productividad de entre el 6 y el 12% en las 10 a 12 semanas que coinciden con el agujero de ozono, lo que supone un descenso medio del 2 al 4%.

Las cremas o protectores solares llevan utilizándose cerca de 75 años. Se caracterizan por poseer compuestos que actúan como filtros que protegen la piel de la radiación ultravioleta (filtros ultravioletas) (Antoniou y col., 2008).

Tradicionalmente han sido divididas en grupos, en función de los compuestos que actúan como filtros ultravioletas, que son los siguientes:

- *Ácido para-amino benzoico* (PABA) y sus derivados: el PABA (λ máxima de absorción: 283 nm) es uno de los compuestos más usados como ingrediente en las cremas solares. Es un filtro UV-B muy efectivo, penetra a través de la piel y tiene una gran resistencia al agua. Debido a que ha demostrado ser carcinógeno y causar reacciones alérgicas, su uso en protectores solares es limitado. El derivado de éste ácido más comúnmente usado es Padimato O (octil dimetil PABA, con absorción máxima a 311 nm). Es un filtro UV-B efectivo y más seguro.
- *Salicilatos*: absorben entre 300 y 310 nm. Son filtros UV-B débiles, aunque son muy estables y resistentes al agua y no suelen causar problemas cutáneos. Algunos de los más usados son el octisalato y el homosalato, que protegen de la fotodegradación a otros ingredientes de las cremas solares. Son mucho menos penetrantes, aproximadamente solo el 1 % de la dosis aplicada penetra en la piel.
- *Cinamatos*: el Octinoxato (octil metoxicinamato, etil-hexil-metoxicinamato, OMC o Parsol MCX) es el cinamato más ampliamente usado como filtro UV-B (con una máxima absorción a 311 nm). Se utiliza normalmente en combinación con otros filtros UV-B.
- *Benzofenonas*: los compuestos que los forman absorben radiación UV-B y algo de UV-A (aproximadamente a 360 nm). El filtro más común es la benzofenona-3 (oxibenzofenona). Este compuesto se ha encontrado en la sangre y la orina de los humanos después de la aplicación de la crema solar.
- *Otros*: las que contienen derivados del benzimidazol o bencilidenos y derivados del alcanfor.

Franz Greiter fue el primero que, en 1962, introdujo el concepto, "Sun Protection Factor" (factor de protección solar), con las siglas SPF. Este concepto se ha convertido en un estándar mundial para la medida de la efectividad de un protector solar cuando es aplicado en una relación de 2 mg/cm² (Food and Drug Administration, 2009).

El SPF es la medida (en laboratorio) de la eficacia de un protector solar sobre nuestra piel. Cuanto más alto es el SPF, mayor protección está

ofreciendo el protector solar contra los rayos UV-B. De otra manera, se podría entender que el SPF es el cociente entre la cantidad de radiación UV necesaria para causar quemaduras de sol en la piel con la crema protectora solar aplicada y la cantidad de radiación UV necesaria para causar la misma quemadura sin el protector solar. Por lo tanto, al usar un protector solar con SPF 50, la piel no se quema hasta que haya sido expuesta a 50 veces la cantidad de energía solar que normalmente haría que sufriera una quemadura. La cantidad de energía solar a la que se expone la piel no sólo depende de la cantidad de tiempo que es expuesta al sol, sino también de la hora del día a la cual se realiza la exposición. En la práctica, la protección de un protector solar en particular depende de factores tales como:

- El tipo de piel de la persona.
- La cantidad aplicada de protector solar y la frecuencia de aplicación.
- Las actividades realizadas durante la exposición al sol (por ejemplo, el baño lleva a la pérdida del protector solar de la piel en menor tiempo).
- La cantidad de protector solar que la piel haya absorbido.

El SPF es una medida imperfecta, puesto que el daño en la piel es ocasionado principalmente por la radiación UV-A. Las cremas solares suelen proteger en gran medida de la radiación UV-B pero poco de la radiación UV-A. La mejor protección contra la radiación, tanto UV-B como UV-A, es la proporcionada habitualmente por los productos que contienen óxido de titanio o de zinc y avobenzona, pero no cubren todo el espectro UV-A. Un buen protector o crema solar debe reunir las siguientes cualidades:

- *Eficiencia*: una crema solar tiene que ser un buen absorbente en el rango del UV entre 290 y 400 nm. Además, los filtros UV tienen que ser compatibles con el resto de las sustancias de la fórmula, deben tener buena solubilidad en diferentes emolientes de los cosméticos. Otra característica muy importante que determina su eficacia es la fotoestabilidad de los filtros ultravioleta, que tienen que ser resistentes a la degradación debido a la radiación. No hay que olvidar que deben ser resistentes a los agentes externos (ser insoluble en agua y resistente al sudor), no causar irritación en la piel y ser inodoro e insípido.

- *Seguridad*: no tienen que tener efectos adversos en el ser humano ni en el medio ambiente.
- *Registro*: los filtros ultravioletas deben estar registrados mediante un determinado procedimiento que es diferente para cada zona. Por ejemplo en Europa, América del Sur, Asia y Sur África, la aprobación del filtro como tal es posible en uno o dos años. Sin embargo, en países como Australia, Nueva Zelanda, Japón y EE.UU. se necesita un tiempo mayor, al ser mínimas las pruebas a superar.
- *Patente liberada*: el concepto patente liberada significa el uso libre de los componentes que conforman el protector solar por cualquier fabricante.

Si alguno de estos cuatro requerimientos no se cumple, el protector solar no puede ser utilizado, salvo en el último caso, si se llega a un acuerdo.

Algunos de los compuestos más usados como filtros ultravioletas, admitidos por la FDA (Food and Drug Administration), y su concentración máxima en cremas solares, son: Benzofenona-3 (6%) , Homosalato (HMS) (10%-15%), octil-metoxicinamato (OMC) (7-10%), Dióxido de titanio (25%).

Problemática de los filtros ultravioletas en cremas solares

Los protectores solares se han convertido en la opción más popular en la fotoprotección. Protegen sobre todo de dos formas de cáncer muy comunes: carcinoma de células escamosas (SCC) y carcinoma de células basales (BCC), entre otros tumores. Idealmente, además de proteger frente al cáncer, deberían hacerlo de efectos adversos sobre el sistema inmune y del envejecimiento de la piel. Sin embargo, desde hace unas décadas, el concepto de protección que lleva consigo este tipo de lociones y su utilidad, se ha puesto en duda en numerosas ocasiones, creándose una considerable controversia.

Entre 1993 y 1994 hay estudios que revelan que las lociones de protección solar suprimen la exposición a los rayos UV-B pero no a los UV-A, que contribuyen al desarrollo de melanomas y carcinomas de células basales (Garland y col., 1993; Amblard y Beani, 1994). En 1999, ciertos autores hablan sobre el exceso de confianza que se concede a las cremas solares, traducándose en una exposición prolongada al sol y por tanto a mayores daños en la piel (Autier y col., 1999). Ya en el año 2000, otros estudios muestran que los melanomas malignos no decrecen en personas que usan

cremas de protección solar, debido a que la crema permite una exposición más prolongada a las radiaciones (Westerdahl y col., 2000), aunque otros autores no encuentran una relación directa entre una mayor exposición al sol con cremas protectoras y el riesgo de algunas de las enfermedades aludidas (Dennis y col., 2003). Debido a que las cremas solares reducen la exposición de la piel a la radiación UV-B, también suprimen la producción de fotoprotectores solares (melanina) y la carencia de esta sustancia permite un incremento en el riesgo de melanomas (Meredith y Riesz, 2004). La FDA americana obligará a una diferenciación entre las cremas que sólo protegen de las quemaduras solares y las que lo hacen, además, del envejecimiento prematuro de la piel o del cáncer (Food and Drug Administration, 2011).

Cuando la piel es expuesta a la luz solar, la radiación UV es absorbida por las moléculas de la piel que pueden generar compuestos perjudiciales, como son los radicales y las especies reactivas del oxígeno (ROS) que causan daños oxidativos (Duale y col., 2010). Por ejemplo, las especies ROS pueden reaccionar con componentes celulares como las paredes, membranas lipídicas, mitocondrias o el ADN, haciendo más visible los signos de la edad.

Cuando se aplican cremas solares en la piel, los compuestos que actúan como filtros solares (OMC, benzofenona-3 y octocrilano) impiden que la radiación UV penetre en ella. Sin embargo, estos compuestos, con el tiempo, van traspasando la epidermis, dejando de nuevo a la piel vulnerable a la radiación UV. Estos compuestos generan más cantidad de ROS cuando se exponen a la radiación ultravioleta, añadiéndose a los ROS producidos naturalmente. Las especies reactivas del oxígeno adicionales únicamente se generan cuando los filtros solares que contienen las cremas penetran en la piel y, al mismo tiempo, la crema no se ha vuelto a aplicar. Los estudios demuestran que si la cobertura de crema en la superficie de la piel no es lo suficientemente gruesa, los efectos de los filtros solares que han penetrado en la misma hacen más daño que beneficio. La zona de acción deseada, para que los filtros actúen, es la superficie de la piel o la parte más externa de su capa córnea. La capacidad de dichos compuestos para atravesar las barreras hidrofóbicas/hidrofílicas, depende de varios factores: peso molecular, lipofiliidad, polaridad, capacidad para formar enlaces de hidrógeno, solubilidad o su valor de pKa (Nohynek y Schaefer, 2001). Varios estudios indican que,

además, el tipo de emulsión utilizada en las cremas solares influye en la mayor o menor absorción percutánea de los mismos, así como en su tiempo de retención, de tal forma que algunos filtros permanecen en las zonas más superficiales, mientras que otros atraviesan más allá de la capa córnea (Chatelain y col., 2003). El tipo de disolvente en el que se encuentra el filtro puede afectar a la transdermicidad, así como otros compuestos químicos que se encuentran en una crema solar pueden aumentar el paso de dichos filtros a través de la piel, si se combina con la aplicación de otra crema solar (Benson, 2000). Además de ocasionar posibles problemas endocrinos, se conocen también problemas medioambientales. Los filtros pueden acumularse en los medios acuáticos de manera directa mediante los propios usuarios (durante los baños) o por las aguas industriales residuales. Incluso los organismos vivos pueden acumular dichas sustancias, como los peces (Giokas y col., 2007).

La posible transdermicidad de dichos compuestos puede ocasionar problemas de distinto tipo. Se ha comprobado que los filtros ultravioleta comerciales como 3-benzofenona (BP-3), octilmetoxicinamato (OMC), pueden penetrar en la piel hasta llegar al torrente sanguíneo y a la orina, ocasionando un aumento en los niveles de las hormonas reproductivas humanas (Janjua y col., 2004). La 3-benzofenona (BP-3) y sus metabolitos (la dihidroxi metoxi-benzofenona o DHMB y la trihidroxi-benzofenona o THB) podrían ocasionar efectos estrogénicos en las células humanas responsables del cáncer de mama (Gonzalez, 2006). Igualmente se ha comprobado que el óxido de titanio o el óxido de zinc, utilizados como filtros ultravioletas inorgánicos en las cremas solares, penetran a través de la capa córnea (Jain y col., 2010). Sin embargo, existe una creciente controversia, ya que otros estudios afirman que no existe ningún problema endocrino en estas condiciones (Janjua y col., 2004).

Una solución que se propone a este posible problema es el desarrollo de filtros UV que permanezcan más tiempo en la superficie de la piel. Otra de las soluciones es mezclar los filtros ultravioletas con antioxidantes. La función del antioxidante es impedir la formación de ROS adicionales una vez que los filtros solares han penetrado en la piel (University of California Riverside, 2006).

Una nueva y posible alternativa a los actuales filtros ultravioletas es la síntesis de cinamatos más hidrofílicos provenientes de la esterificación con glicerina. Su posible ventaja sería su menor transdermicidad (al ser más

hidrofílicos) y una mayor permanencia de los mismos en la superficie cutánea (Holser, 2008). Además, la utilización de polialcoholes como aditivos de compuestos con capacidad como filtro ultravioleta, puede mejorar algunas de sus propiedades: la polaridad, la longitud de onda crítica, el factor de protección SPF, la relación de protección UV-A/UV-B (cociente STAR), etc. Una de las propiedades más importantes, la fotoestabilidad, puede ser mejorada mediante la introducción de aminas o dioles (compuestos polares) ya que actúan como receptores de electrones captados por la especie activa (teoría de estabilización fotoquímica por transferencia de electrones). Además, los glicoles de peso molecular medio aumentan el SPF sin necesidad de añadir más cantidad de filtro ultravioleta (hasta un 40% en las preparaciones) (Dueva y Sanogeira, 2007). Actualmente, se han sintetizado ésteres de ácidos cinámicos y glicerina en presencia de un catalizador homogéneo (p-toluensulfónico) y con tolueno como disolvente (Holser, 2008). En la bibliografía se recogen otros estudios sobre la obtención de etil- y octil-cinamatos, etil- y octil-ferulatos y monogliceril ferulatos empleando lipasas (Lee y col., 2006). Se han sintetizado este tipo de ésteres usando ácidos cinámicos y carbonato de glicerina (Kusdiana y Saka, 2001) y 1,2-isopropilidenglicerol (solketal) (Batovska y col., 2005) con trietilamina y piridina como catalizadores, respectivamente.

1.5. OBJETO Y ALCANCE DEL TRABAJO

En el presente trabajo se van a estudiar las reacciones de esterificación de glicerina con ácido cinámico y con ácido p-metoxicinámico para obtener los monoglicéridos. Estos productos tienen bastantes aplicaciones potenciales, siendo una de ellas su utilización, como ésteres hidrofílicos con propiedades como filtros ultravioleta, en cremas de protección solar.

Se estudiará la esterificación térmica y catalítica en fase homogénea, utilizando exceso de glicerina, para favorecer la formación del monoéster, en todos los casos en ausencia de disolvente. Posteriormente, se estudiará, en condiciones similares, la esterificación catalítica heterogénea. Para ello, se utilizarán catalizadores soportados con la fase activa seleccionada en el estudio de la catálisis homogénea.

En primer lugar, se establecerá un procedimiento experimental para la obtención de datos reproducibles. Esto implica el diseño y puesta en marcha de

un equipo experimental, un procedimiento para la toma y recogida de muestras, así como el tratamiento, conservación y almacenamiento de las mismas. Así mismo, se desarrollarán los métodos de análisis químico por diferentes técnicas, para poder seguir la evolución de los sistemas reaccionantes.

Se estudiará la influencia de distintas variables que puedan afectar al proceso: concentración de reactivos, temperatura, agitación y oxidación de las muestras, viendo su influencia en la velocidad del proceso y en la selectividad a monoésteres. Se establecerán las mejores condiciones para la obtención del producto deseado. Además, para la síntesis catalítica, se llevará a cabo un proceso de selección del catalizador tanto con catalizadores homogéneos como heterogéneos, sintetizados a partir de la experiencia en fase homogénea y teniendo como referencia catalizadores heterogéneos comerciales.

En todos los casos, se determinará el modelo cinético de cada uno de los procesos de obtención de los monoglicéridos y subproductos (di- y triglicéridos y otros productos que puedan formarse por reacciones laterales), tanto por vía térmica como catalítica, y para ambos ácidos (cinámico y metoxicinámico), determinando un esquema de reacción y unas ecuaciones cinéticas de cada una de las reacciones para cada proceso. Es decir, considerando una red de reacciones. Para dicho estudio, se va a tener en cuenta la influencia que tiene la concentración de cada uno de los reactivos y del catalizador, así como la temperatura en la velocidad de las diferentes reacciones, con el objetivo último de determinar un modelo cinético que refleje de forma fiel los datos experimentales para cada proceso estudiado.

Para finalizar, se realizará una caracterización de los productos buscados (monoglicérido del ácido cinámico y del ácido metoxicinámico), midiendo parámetros como la relación de hidrofiliicidad/hidrofobicidad (coeficiente de reparto octanol/agua), el factor de protección solar (SPF) y la fotoestabilidad de los citados productos.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

Alenezi, R.; G. A. Leeke; J. M. Winterbottom; R. C. D. Santos y A. R. Khan (2010). "Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production." *Energy Convers. Manage.* **51**(5): 1055-1059.

- Amblard, P. y J. C. Beani (1994). "Est-il dangereux d'utiliser des photoprotecteurs topiques?" *Ann. Dermatol. Venereol.* **121**: 875-879.
- Antoniou, C.; M. Kosmadaki; A. Stratigos y Katsambas AD. (2008). "Sunscreens – What's important to know." *J Eur Acad Dermatol Venereol.* **22**(9): 1110-8.
- Autier, P.; J.-F. Dore; S. Negrier; D. Lienard; R. Panizzon; F. J. Lejeune; D. Guggisberg y A. M. M. Eggermont (1999). "Sunscreen Use and Duration of Sun Exposure: a Double-Blind, Randomized Trial." *J. Natl. Cancer Inst.* **91**(15): 1304-1309.
- Balasundram, N.; K. Sundram y S. Samman (2006). "Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses." *Food Chem.* **99**(1): 191-203.
- Barrault, J.; Y. Pouilloux; J. M. Clacens; C. Vanhove y S. Bancquart (2002). "Catalysis and fine chemistry." *Catal. Today* **75**(1-4): 177-181.
- Batovska, D. I.; T. Kishimoto; V. S. Bankova; Z. G. Kamenarska y M. Ubukata (2005). "Synthesis of some Phenylpropanoid Monoglycerides via the Mitsunobu protocol." *Molecules* **10**(3): 552-558.
- Baumann, H.; B. Fochem; F. Hirsinger; H. Zoebelein y J. Falbe (1988). *Angew. Chem. Int.* **27**(1): 41-62.
- Benson, H. (2000). "Assessment and Clinical Implications of Absorption of Sunscreens Across Skin." *Am. J.Clin.Dermatol.* **1**(4): 217-224.
- Biofuels Platform. (2012). "Production of biofuels in the world in 2009." Retrieved 9/02/2012, from <http://www.biofuels-platform.ch>.
- Bonda, C. A. (2001). "Stable sunscreen composition containing a barium compound, e.g., barium sulfate, a dibenzoylmethane derivative, e.g., butyl methoxydibenzoylmethane (avobenzone), and a methoxycinnamate derivative, e.g., octyl methoxycinnamate". US. **09/592026**
- Boussouira, B. y D. Candau (2002). "Composition comprising a cinnamic acid derivative and a polyamino polymer". US. **09/703930**.
- Brewster, P. (1987). "Glycerol esters as Fuel Economy Additives". US. **4,683,069**.
- Chatelain, E.; B. Gabard y C. Suber (2003). "Skin Penetration and Sun Protection Factor of Five UV Filters: Effect of the Vehicle." *Skin Pharmacol. Appl Skin Physiol.* **16**(1): 28-35.
- Chun-Hui, C.; J. Beltramini y F. Yong-Xian (2008). "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals." *Chem. Soc. Rev.* **37**(3): 527-549.
- Cirigliano, M. C.; W. C. Franke; M. M. Kemly; R. T. McKenna y P. J. Rothenberg (2000). "Cinnamic acid for use in tea containing beverages". US. **6,036,986**.
- Ciriminna, R.; G. Palmisano; C. D. Pina; M. Rossi y M. Pagliaro (2006). "One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA." *Tetrahedron Lett.* **47**(39):6993-6995: .
- Costa, A. A.; P. Braga; J. L. de Macedo; J. A. Dias y S. C. L. Dias (2012). "Structural effects of WO₃ incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification." *Micropor. Mesopor. Mater.* **147**(1): 142-148.
- Da Silva, G.; M. Mack y J. Contiero (2009). "Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology." *Biotechnol Adv* **22**: 30-39.

- De Freitas, Z.; E. Pereira dos Santos; J. Ferreira da Rocha; G. M. Dellamora-Ortiz y J. Saraiva Goncalves (2005). "A new sunscreen of the cinnamate class: Synthesis and enzymatic hydrolysis evaluation of glyceryl esters of p-methoxycinnamic acid." *Eur. J. Pharm. Sci.* **25**(1): 67-72.
- De Gracia, M. (2009). "Esterificación de Colofonia con Glicerina: Estudio Cinético y Fenomenológico.". Departamento de Ingeniería Química. Facultada Ciencias Químicas. Madrid, Universidad Complutense de Madrid: 365.
- De Mora, S. J.; S. Demers y M. Vernet, Eds. (2000). "The effects of UV radiation in the marine environment". United Kingdom, Cambridge University Press.
- Demirbas, A. y M. F. Demirbas (2010). "Algae as a new source of biodiesel". London, Springer.
- Dennis, L. K.; L. E. Beane Freeman y M. J. VanBeek (2003). "Sunscreen Use and the Risk for Melanoma: A Quantitative Review." *Ann. Intern. Med* **139**(12): 966-978.
- Diaz, I.; F. Mohino y J. Perez-pariente (2001). ""Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid"." *Appl. Catal. A: Gen* **205**: 19-30.
- Duale, N.; A. Olsen; T. Christensen; S. Butt y G. Brunborg (2010). "Octyl Methoxycinnamate Modulates Gene Expression and Prevents Cyclobutane Pyrimidine Dimer Formation but not Oxidative DNA Damage in UV-Exposed Human Cell Lines." *Toxicol. Sci.* **144**(2): 272–284.
- Dueva, O. V. y J. P. Sanogeira (2007). "Sunscreen composition". United Kingdom. **2434984**.
- Eitrich, A.; H. Riedel; C. Mundt; R. Von Bülow; I. Oelrichs; K. Hoop; M. Brunckhorst y S. Scheede (2007). "Use of UV sunscreen agents to optimize the quality of cosmetic foams ". **EP1508326**.
- European Biodiesel Board. (2010). "2009-2010: EU biodiesel industry restrained growth in challenging times." from www.ebb-eu.org.
- Fan, X.; R. Burton y Y. Zhou (2010). "Glycerol (Byproduct of Biodiesel Production) as a Source for Fuels and Chemicals – Mini Review." *The Open Fuels & Energy Science Journal* **3**: 17-22.
- Figueroa, M. C. y P. Villeneuve (2005). "Phenolic acids enzymatic lipophilization." *J. Agric. Food Chem.* **53**(8): 2779-2787.
- Food and Drug Administration. (2009). "Sunburn Protection Factor (SPF)." Retrieved 30/04/2009, 05/12/2011.
- Food and Drug Administration. (2011). "FDA Sheds Light on Sunscreens." Retrieved 04/12/2011, 05/12/2011.
- Freitas, Z.; J. Gonçalves; E. Santos y A. Vergnanini (2001). "Glyceridic esters of p-methoxycinnamic acid. A new sunscreen of the cinnamate class." *Int J Cosmetic Sci* **23**(3): 147-152.
- Garland, C. F.; F. C. Garland y E. D. Gorham (1993). "Rising trends in melanoma: A hypothesis concerning sunscreens." *Ann Epidemiol* **3**: 103-110.
- Gaspar, A.; E. M. Garrido; M. Esteves; E. Quezada; N. Milhazes; J. Garrido y F. Borges (2009). "New insights into the antioxidant activity of hydroxycinnamic acids: Synthesis and physicochemical characterization of novel halogenated derivatives." *Eur. J. Med. Chem.* **44**: 2092-2099.

- Giokas, D. L.; A. Salvador y A. Chisvert (2007). "UV filters: From sunscreens to human body and the environment." *Trac-Trend. Anal. Chem* **26**(5): 360-374.
- Gobec, S.; M. Sova; K. Kristan y T. Rizner (2004). "Cinnamic acid esters as potent inhibitors of fungal 17 β -hydroxysteroid dehydrogenase: a model enzyme of the short-chain dehydrogenase/reductase superfamily." *Bioorg. Med. Chem. Lett* **14**: 3933-3936.
- Gonzalez, H. (2006). "Studies of Sunscreens: Percutaneous Absorption of Benzophenone-3 and Photostability". Inst of Clinical Sciences. Dept of Dermatology and Venereology. Suecia, The Sahlgrenska Academy at Göteborg University.
- Harmer, M. A. y Q. Sun (2001). "Solid acid catalysis using ion-exchange resins." *Appl. Catal. A: Gen* **221**(1-2): 45-62.
- Heidenfelder, T.; V. Andre y T. Wünsch (2004). "Use of 2-(4-Diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-Benzoic acid-N-hexylester in cosmetic or dermatological preparations for treating hair." **WO/2004/026295**
- Holser, R.; T. Mitchell; R. Harry-O'kuru; S. Vaughn; E. Walter y D. Himmelsbach (2008). "Preparation and Characterization of 4-Methoxy Cinnamoyl Glycerol." *J. Am.Oil. Chem. Soc.* **85**(4): 347-351.
- Holser, R. A. (2008). "Kinetics of Cinnamoyl Glycerol Formation." *J. Am.Oil. Chem. Soc.* **85**: 221-225.
- Jain, J.; A. Bhandari y D. Shah (2010). "Novel Carriers For Transdermal Drug Delivery: A Review." *IJPMAS* **1**(2).
- Janjua, N. R.; B. Mogensen; A.-M. Andersson; J. H. Petersen; M. Henriksen; N. E. Skakkebaek y H. C. Wulf (2004). "Systemic Absorption of the Sunscreens Benzophenone-3, Octyl-Methoxycinnamate, and 3-(4-Methyl-Benzylidene) Camphor After Whole-Body Topical Application and Reproductive Hormone Levels in Humans." *J Investig Dermatol* **123**(1): 57-61.
- Jarvis, G. N.; E. R. Moore y J. H. Thiele (1997). "Formate and ethanol are the major products of glycerol fermentation produced by a *klebsiella planticola* strain isolated from red deer." *J. Appl.Microbiol* **83**: 166-174.
- José, C. y L. Briand (2010). "Deactivation of Novozym 435 during the esterification of ibuprofen with ethanol: evidences of the detrimental effect of the alcohol." *Reac Kinet Mech Cat* **99**: 17-22.
- Kirk-Othmer (2001). "Glycerol". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. J. S. Wiley. New York.
- Kusdiana, D. y S. Saka (2001). "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol." *Fuel* **80**(5): 693-698.
- Langner, R. (2009). "Mixtures of Ethylhexyl P-methoxycinnamate and Ethylhexyl Salicylate ". US. **20090053154**.
- Laranjinha, J.; L. M. Almeida y V. M. C. Madeira (1995). "Reduction of ferrylmyoglobin by dietary phenolic acids derivatives of cinnamic acid." *Free Radical Biol. Med.* **19**: 329-337.
- Lee, G. S.; A. Widjaja y Y.-H. Ju (2006). "Enzymatic synthesis of cinnamic acid derivatives." *Biotechnol. Lett* **28**(8): 581-585.
- Lim, H. W. y Z. D. Draelos (2009). "Clinical Guide to Sunscreens and Photoprotection". Nueva York, Informa Healthcare
- Lundquist, E. (1995). "Esterification Using Solid Acid Catalysts". US. **5,426,199**.

- Manhoe K. y Salley S. (2011). "Metal oxide-ZrO₂ catalysts for the esterification and transesterification of free fatty acids and triglycerides to obtain biodiesel ". US. **WO/2011/057196**.
- Mank, A. P. J.; J. P. Ward y D. A. Van Dorp (1976). "A versatile, flexible synthesis of 1,3-diglycerides and triglycerides." *Chem. Phys. Lipids* **16**(2): 107-114.
- Meredith, P. y J. Riesz (2004). "Radiative Relaxation Quantum Yields for Synthetic Eumelanin." *Photochem. Photobiol.* **79**: 211-216.
- Miller Klein Assoc. (2006). "Impact of Biodiesel Production on the Glycerol Market", Miller Klein Associates.
- Nemeth, A. y B. Sevelia (2008). "Development of a new bioprocess for production of 1,3-propanediol I.: modeling of glycerol bioconversion to 1,3-propanediol with klebsiella pneumoniae enzymes." *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **144**(1): 47-58.
- Nohynek, G. J. y H. Schaefer (2001). "Benefit and Risk of Organic Ultraviolet Filters." *Regul. Toxicol. Pharm* **33**(3): 285-299.
- Norhasyimi, R.; A. Ahmad Zuhairi y M. Abdul Rahman (2010). "Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review." *Renew. Sust. Energ. Rev* **14**(3): 987-1000
- Ogliaruso, M. y J. Wolfe, Eds. (2010). "The synthesis of carboxylic acids and esters and their derivatives, in Acid Derivatives". Jerusalem, The Hebrew University.
- Otera, J. y J. Nishikido, Eds. (2010). "Esterification. Methods, Reactions, and Applications", Wiley-VCH
- Özbay, N.; N. Oktar y N. A. Tapan (2008). "Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins." *Fuel* **87**(10-11): 1789-1798.
- Pagliaro, M.; R. Ciriminna; H. Kimura; M. Rossi y C. Della Pina (2007). "From Glycerol to Value-Added Products." *Angew. Chem. Int.* **46**(24): 4434-4440.
- Pagliaro, M. y M. Rossi (2008). "The future of glycerol." *Focus on Catalysts* **2008**(6): 8-8.
- Palaniappan, S. y M. Sairam (2006). "Process for preparation of Cinnamates using Polyaniline salts as catalysts". US, Council of Scientific and Industrial Research. **6,982,345 B2**.
- Perez-Pariente, J.; I. Diaz; F. Mohino y E. Sastre (2003). "Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts." *Appl. Catal. A: Gen* **254**: 173-188.
- Petkar, S. A. y B. Gogte (2008). "Novel Sorbitol Resin based Polymeric Surfactant for Liquid Detergent." *Chem. Eng. World* **43**(2): 84-87.
- Pinnavaia, T. J.; M. S. Tzou y S. D. Landau (1987). "Pillared and Delaminated Clays Containing Chromium". U.S. **4665045**.
- Qu, Y.; S. Peng; S. Wang; Z. Zhang y J. Wang (2009). "Kinetic Study of Esterification of Lactic Acid with Isobutanol and n-Butanol Catalyzed by Ion-exchange Resins." *Chinese. J. Chem. Eng.* **17**(5): 773-780.
- Rác, B.; Á. Molnár; P. Forgo; M. Mohai y I. Bertóti (2006). "A comparative study of solid sulfonic acid catalysts based on various ordered mesoporous silica materials." *J.Mol.Catal.A:Chem.* **244**(1-2): 46-57.

- Reale, E.; A. Leyva; A. Corma; C. Martinez; H. Garcia y F. Rey (2005). "A fluoride-catalyzed sol-gel route to catalytically active non-ordered mesoporous silica materials in the absence of surfactants." *J.Mater. Chem.* **15**: 1742-1754.
- Rojas-Melgarejo, F.; F. Marín-Iniesta; J. N. Rodríguez-Lopez; F. García-Canovas y P. A. García-Ruiz (2006). "Cinnamic carbohydrate esters show great versatility as supports for the immobilization of different enzymes." *Enzyme Microb. Technol.* **38**: 748-755.
- Santus, G.; L. Barberi y C. Schubert (2009). "Esters of Glycerol and their uses in cosmetic and pharmaceutical applications". **WO 2009/056275 A1**.
- Saxena, R.; P. Anand; S. Saran y J. Isar (2009). "Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities." *Biotechnol Adv* **27**: 895-913.
- Soltes, E. J. y D. F. Zinkel (1989). "Chemistry of Rosin".
- Taguchi, A. y F. Schüth (2005). "Ordered mesoporous materials in catalysis." *Micropor. Mesopor. Mater.* **77**(1): 1-45.
- Teo, H. y B. Saha (2004). "Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol: Kinetic Studies." *J.Catal.* **228** (1): 174-182.
- Torres y Carrera (2010). "Informe Biocombustibles 2010", Torres y Carrera consultores de comunicación. <http://www.torresycarrera.com/>.
- Tyson, K. S.; J. Bozell; R. Wallace; E. Petersen y L. Moens (2004). "Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations". Colorado, National Renewable Energy Laboratory: 116
- U.S. Soybean Export Council (2007). "Glycerin Market Analysis". Indianapolis, ABG.
- University of California Riverside. (2006). "Sun Can Damage Skin." ScienceDaily, 2009, from <http://www.sciencedaily.com>
- Urtiaga, A.; E. D. Gorri y C. Casado (2003). "Pervaporative Dehydration of Industrial Solvents Using a Zeolite NaO Commercial Membrane." *Sep. Purif. Technol.* **32**: 207-213.
- Valtierra, J. (2004). "Materiales inorganicos con poros ordenados". Instituto Tecnológico de Aguas Calientes. Aguascalientes, Mexico.
- Van Rhijn, W. M.; D. E. De Vos; W. Bossaert y J. Bullen (1998). *Stud. Surf. Sci. Catal.*: 117-183.
- Wang, S. (2007). "Synthesis of light-colored Rosin Glycerol Ester." *Holzforschung* **61**(5): 499-503.
- Westerdahl, J.; C. Ingvar; A. Måsbäck y H. Olsson (2000). "Sunscreen use and malignant melanoma." *Int. J.Cancer.* **87**(1): 145-150.
- Wilken, J. y A. Kanschik-Conradsen (2005). "Process for preparing Cinnamic Acid and Alkyl esters thereof", Honeywell International Inc. **US 2005/0234261 A1**.
- Yadav, G. D. y M. S. Krishnan (1998). "Response to Comment on "An Ecofriendly Catalytic Route for the Preparation of Perfumery Grade Methyl Anthranilate from Anthranilic Acid and Methanol"." *Org. Process Res. Dev.* **2**: 86-95.
- Yoshida, K. y T. Okita (1996). Japan. **96-231008**.

2. MATERIALES Y MÉTODOS



2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

Para llevar a cabo los experimentos que se describen en esta Memoria, se han empleado distintos reactivos, bien como compuestos propios de las reacciones objeto de estudio (síntesis de catalizadores, síntesis de ésteres de glicerina), mostrados en la Tabla 2.1, bien como reactivos para desarrollar de forma cuantitativa o cualitativa los diferentes métodos de análisis empleados, indicados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Compuestos químicos utilizados en los experimentos de síntesis de monoglicéridos y en el análisis de muestras de los mismos.

Producto	Pureza (%)	Suministrador
Ácido cinámico	99	Alfa Aesar
Ácido p-metoxicinámico	98	Alfa Aesar
Glicerina	99,8	Fisher Scientific
Ácido p-toluensulfónico (PTSA)	98	Panreac
Metanol HPLC	99,5	Scharlau
Agua ácida pH 2,2	100	-

Tabla 2.2. Compuestos químicos utilizados en los experimentos de síntesis de catalizadores sulfónicos.

Producto	Pureza (%)	Suministrador
Alcohol metílico	99,5	Scharlau
Alcohol etílico	100	Scharlau
Alcohol isopropílico	99,5	Scharlau
Cloroformo	99	Panreac
Éter etílico	99	Panreac
Tolueno	99	Panreac
Viniltrietoxisilano	99	Aldrich
Hexametildisilazano	99	Aldrich
Fluoruro de amonio	98	Aldrich
Ácido clorosulfónico	98	Aldrich
Ácido perclórico acuoso	60	Aldrich
Azoisobutironitrilo (AIBN)	98	Aldrich

2.2. EQUIPOS

En este apartado se detallan los principales componentes que forman la instalación experimental y los equipos utilizados para llevar a cabo los experimentos y el análisis de las muestras obtenidas. En primer lugar, se describen los reactores tanque agitado que se utilizan para la realización de los experimentos y la obtención de modelos cinéticos. A continuación, se exponen los equipos de análisis que se han utilizado para la cuantificación de la concentración de los distintos compuestos de reacción, así como ciertas propiedades de los mismos. También se describen los equipos utilizados para la caracterización de los catalizadores.

2.2.1. Equipo de reacción

En este trabajo se ha utilizado el equipo que se esquematiza en la Figura 2.1. Se trata de un reactor cilíndrico de acero inoxidable de dos bocas laterales y tres orificios en la tapa, con una capacidad de 167 mL, calentado con una manta eléctrica. Se incluye una tapa de teflón con tres orificios por los cuales se introduce el agitador, el termopar y una tubería para insuflar una corriente de nitrógeno. Para la agitación se ha utilizado una paleta de teflón impulsada por un motor eléctrico IKA SW20, con medida digital de la velocidad de agitación. La temperatura del sistema se ha medido con un termopar y ha sido controlada con un controlador PID que actúa sobre la manta calefactora. Con el objetivo de crear una atmósfera inerte y evitar la posible oxidación de las muestras durante la reacción, se ha introducido, por uno de los orificios de la tapa de teflón, un caudal de nitrógeno industrial (99%) a ras de la superficie líquida. El reactor posee una boca para la toma de muestras, así como para introducir la glicerina y el catalizador cuando proceda.

La toma de muestras se ha llevado a cabo con ayuda de un tubo de vidrio de 8 mm de diámetro y de un pipeteador automático de jeringa. Este método ha demostrado su limpieza y conveniencia, ya que el tubo de vidrio puede ser fácilmente lavado con acetona a continuación de la toma y estar preparado para el siguiente muestreo.

Para las conexiones se ha utilizado cinta de teflón en vez de grasa de vacío para asegurar una mayor estanqueidad a altas temperaturas y una mayor limpieza en la manipulación del equipo y en la toma de muestras.

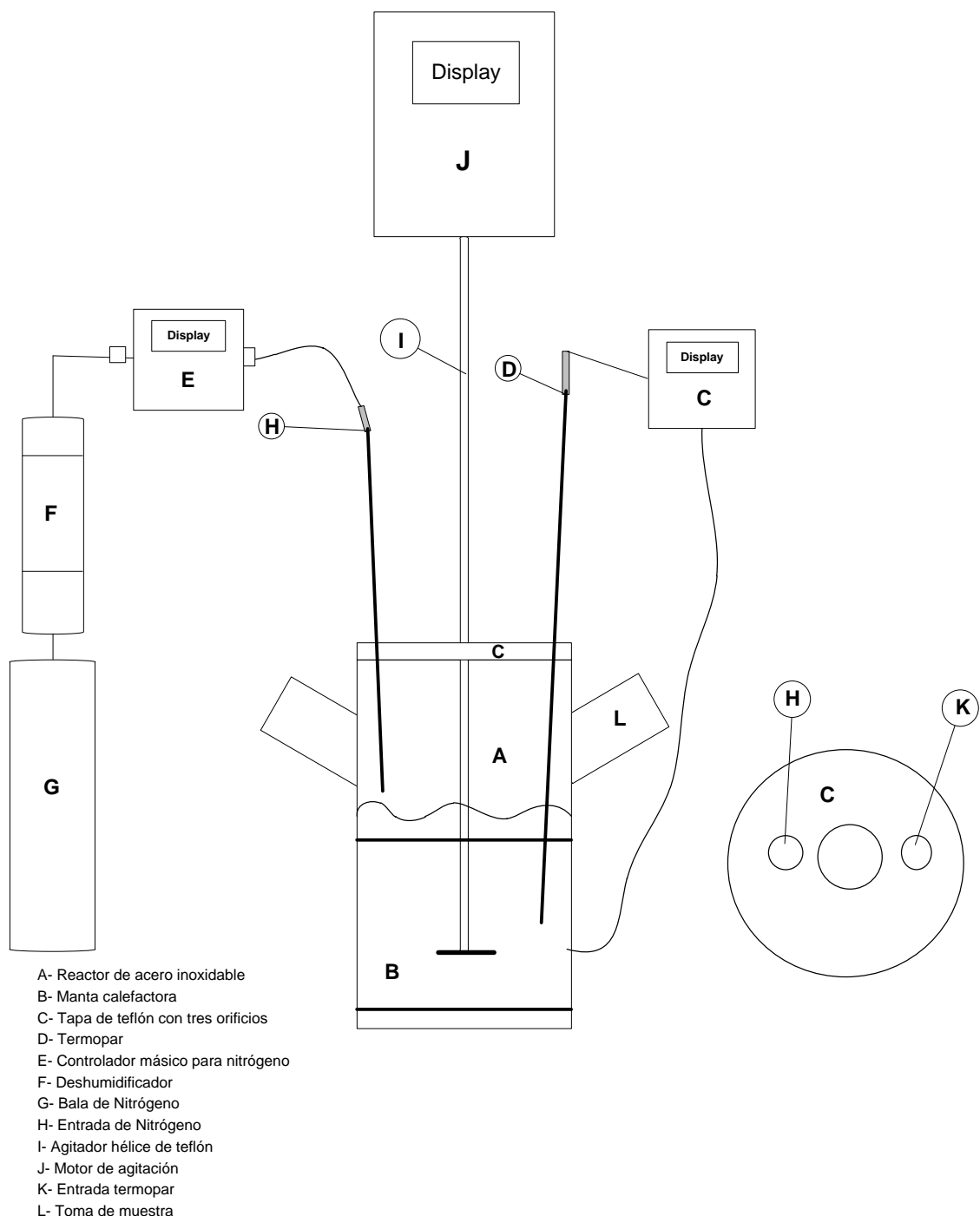


Figura 2.1. Esquema del equipo utilizado en la síntesis de los monoglicéridos de los ácidos cinámico y p-metoxicinámico.

2.2.2. Equipo de medida de la solubilidad

El estudio de solubilidad se ha llevado a cabo en el reactor que se muestra en la Figura 2.2, muy similar al que se utiliza para realizar la reacción. Se trata de un reactor cilíndrico de acero inoxidable con una capacidad de 50 mL, calentado mediante una placa calefactora. Se incluye una tapa de teflón con dos orificios por los cuales se introduce el termopar y el sensor del espectrofotómetro. Para la agitación se ha utilizado un imán con una velocidad de 250 rpm. La temperatura se ha medido y ha sido controlada de la misma manera que se ha hecho en el equipo de reacción. El reactor está conectado, mediante un sensor con cable de fibra óptica para la medida online en reactor (661662-UV Ultra-Mini-Probe), a un espectrofotómetro UV/ VIS de la firma Jasco, modelo V-630, que mide la absorbancia a 600 nm de longitud de onda (turbidez) de la disolución para cada temperatura estudiada.

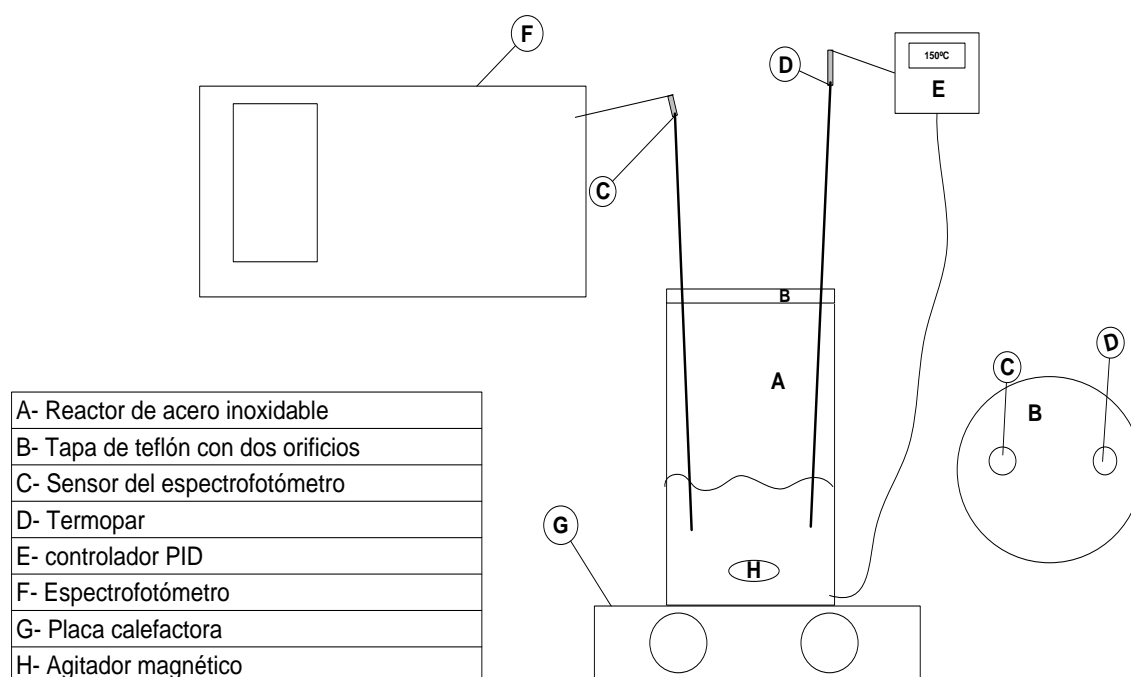


Figura 2.2. Esquema del equipo utilizado en el estudio de solubilidad de los ácidos cinámico y metoxycinámico en glicerina.

2.2.3. Cromatógrafo HPLC

La medida de la evolución de los diversos compuestos durante la reacción de esterificación de los ácidos cinámico y 4-metoxicinámico con glicerina, así como alguna de las propiedades de los productos obtenidos, se han realizado mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (HPLC). El equipo es de la casa comercial Jasco y sus características técnicas se detallan a continuación. El citado equipo consta de los siguientes elementos:



a) Bomba de gradiente de baja presión de cuatro vías, de referencia Jasco modelo “PU – 2089”, con desgasificador de vacío incorporado.



b) Automuestreador: en este elemento, de 120 posiciones y referencia “AS modelo 2059” de la firma comercial Jasco, se introducen los viales que contienen la muestra a analizar a 15 °C para un mejor mantenimiento.



c) Detector de Diode array modelo “Jasco MD 2015”, con detección posible entre 190 y 600 nm de longitud de onda.



d) Para mantener constante la temperatura de la columna de GPC, se ha empleado el termostato “Jasco CO – 2065”, dotado de un elemento Peltier.

2.2.4. Espectrofotómetro UV-vis

Las medidas de absorbancia para determinar el factor de protección solar (SPF) se han realizado en un espectrofotómetro UV/ VIS de la firma Jasco, modelo V-630; posee una lámpara de deuterio (D2), con fuente de luz en el intervalo de UV, y lámpara halogenada de Tungsteno (WI), en la que la fuente de luz cubre el intervalo visible. Su intervalo de medida de longitud de onda es de 190 a 1100 nm y la anchura de la banda espectral es de 2 nm.

2.2.5. Simulador solar: Lámpara HQI-R-250W

Las medidas de fotodegradación de los compuestos estudiados se han realizado mediante un simulador solar situado en los laboratorios de la Unidad de Energía Solar Fotovoltaica del CIEMAT, con una lámpara de tipo HQI-R-250W (OSRAM HQI-R 150W/NDL).

2.3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Para completar el estudio de la síntesis catalítica de los ésteres en esta Tesis Doctoral, se han sintetizado y caracterizado varios catalizadores sólidos de tipo mesoporoso amorfo con ácidos sulfónicos como especie activa en superficie.

2.3.1. Métodos de síntesis de los catalizadores heterogéneos

Los catalizadores se obtuvieron siguiendo tres o cuatro de las etapas de síntesis, según la superficie interna del catalizador se haga hidrofóbica o no por medio de la etapa de “endcapping” o recubrimiento superficial hidrofóbico (Reale y col., 2005). Las etapas son las siguientes:

Síntesis del silano funcional trimetoxi((2-tiofenil)etil)silano a partir de tiofenol y viniltrietoxisilano.

1. Se mezclan 100 mmoles de viniltrietoxisilano (19 g) con 100 mmoles de tiofenol (11 g) en un matraz de fondo redondo de 100 mL.
2. Se añaden 100 mg de AIBN (azoisobutironitrilo) y se calienta la mezcla a 90 °C, manteniendo la mezcla en atmósfera inerte (argón) 4 horas.
3. A las 4 horas se enfría la mezcla por debajo de 50 °C y se añaden otros 100 mg del generador de radicales AIBN. Se vuelve a calentar a 90 °C y se deja reaccionar otras 4 horas, momento en el que se vuelve a repetir este procedimiento otra vez. En total hay tres ciclos de reacción para asegurar la conversión cuantitativa de los reactivos iniciales al silano de interés: el trimetoxi((2-tiofenil)etil)silano. La reacción se muestra en la Figura 2.3.

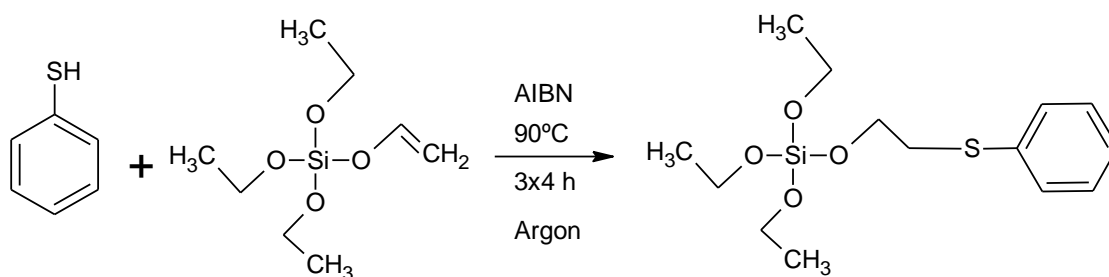


Figura 2.3. Síntesis del silano funcional trimetoxi((2-tiofenil)etil)silano .

Síntesis catalítica del sólido por condensación del silano funcional y tetrametoxisilano con fluoruro de amonio como catalizador.

1. Se mezclan 52 mmoles de tetrametoxisilano (8 g) con 18 mmoles de trimetoxi((2-tiofenil)etil)silano (5,3 g) en un vaso de precipitados de 250 mL. Se añaden 5 mL de isopropanol, etanol o metanol, según el catalizador que se pretenda preparar. Esta es la solución A.
2. Se disuelven 20 mg de fluoruro de amonio, que actúa como catalizador de condensación, en 4 mL de agua. Esta es la solución B.
3. Se añade la solución B sobre la solución A mientras se agita con una varilla. En segundos o pocos minutos, dependiendo del alcohol elegido, se produce la primera gelificación.
4. Se deja la mezcla a 90 °C durante 12-16 horas para que la condensación se complete. La reacción se muestra en la Figura 2.4.
5. Una vez el catalizador ha condensado, el sólido se filtra a vacío tras suspender el producto en éter etílico (unos 40 mL). Se lava dos veces más con 20 mL cada vez y se deja secar sobre el filtro y, después, en estufa de vacío a 20 mm Hg y 70 °C.

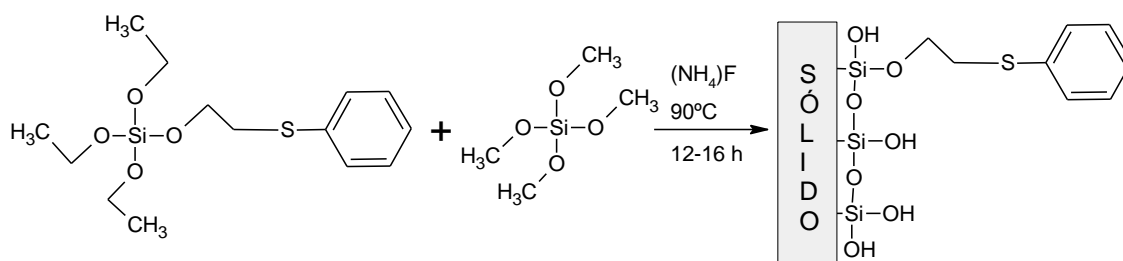


Figura 2.4. Síntesis del precursor mesoporoso amorfo por condensación de silano.

Reacción superficial de “endcapping” o recubrimiento hidrofóbico con hexametildisilazano.

1. Se mezclan 5 g del sólido mesoporoso del paso anterior, sólido que contiene en su superficie grupos silanol y grupos fenilsulfuro, con 1,2 gramos (2 mL) de hexametildisilazano, y 75 mL de tolueno en un matraz de fondo redondo de 250 mL.

2. Se lleva la mezcla a reflujo (unos 120°C), dejando que reaccione un mínimo de 24 horas, como se muestra en la Figura 2.5.
3. Se filtra el sólido resultante, lavándolo primero con tolueno, luego con metanol y, finalmente, con éter etílico, dejándolo en la última filtración secar al paso de aire y, posteriormente, en estufa de vacío a 70 °C y 20 mmHg.

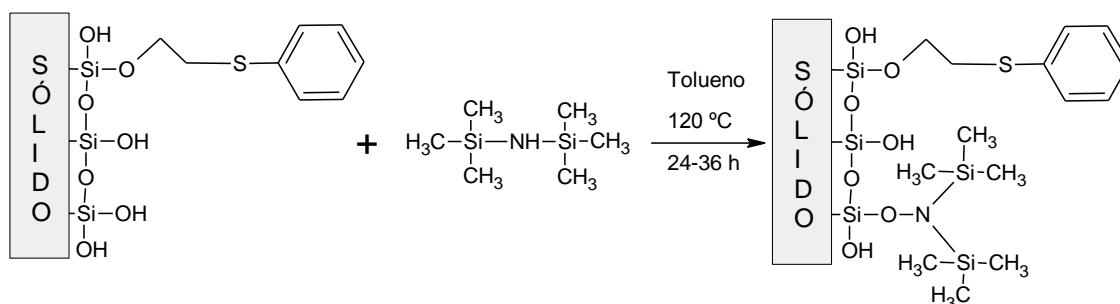


Figura 2.5. Procedimiento de bloqueo hidrofóbico o “endcapping” usando como agente de bloqueo el hexametildisilazano.

Oxidación del grupo sulfhídrico del silano funcional con ácido clorosulfónico.

1. Se mezclan 6 g de sólido mesoporoso del paso anterior, con o sin “endcapping”, con 2 mL de ácido clorosulfónico puro disuelto en 40 mL de cloroformo.
2. Se lleva la mezcla progresivamente a reflujo, aumentando la temperatura de la ambiental a unos 95°C a lo largo de una hora.
3. Se deja reaccionar durante 2 horas más a reflujo.
4. Se enfría y se filtra el sólido, lavándolo una vez con cloroformo, acidificándolo con 50 mL de una solución de ácido perclórico 0,2 M, y volviéndolo a lavar primero con agua, luego con metanol y con éter etílico a continuación. Es posible que en los pasos de contacto con la solución acuosa de ácido y con el metanol se deba recurrir a la centrifugación (10.000 rpm, 11500 g, 5 minutos) para separar bien el sólido. El proceso se muestra en la Figura 2.6.

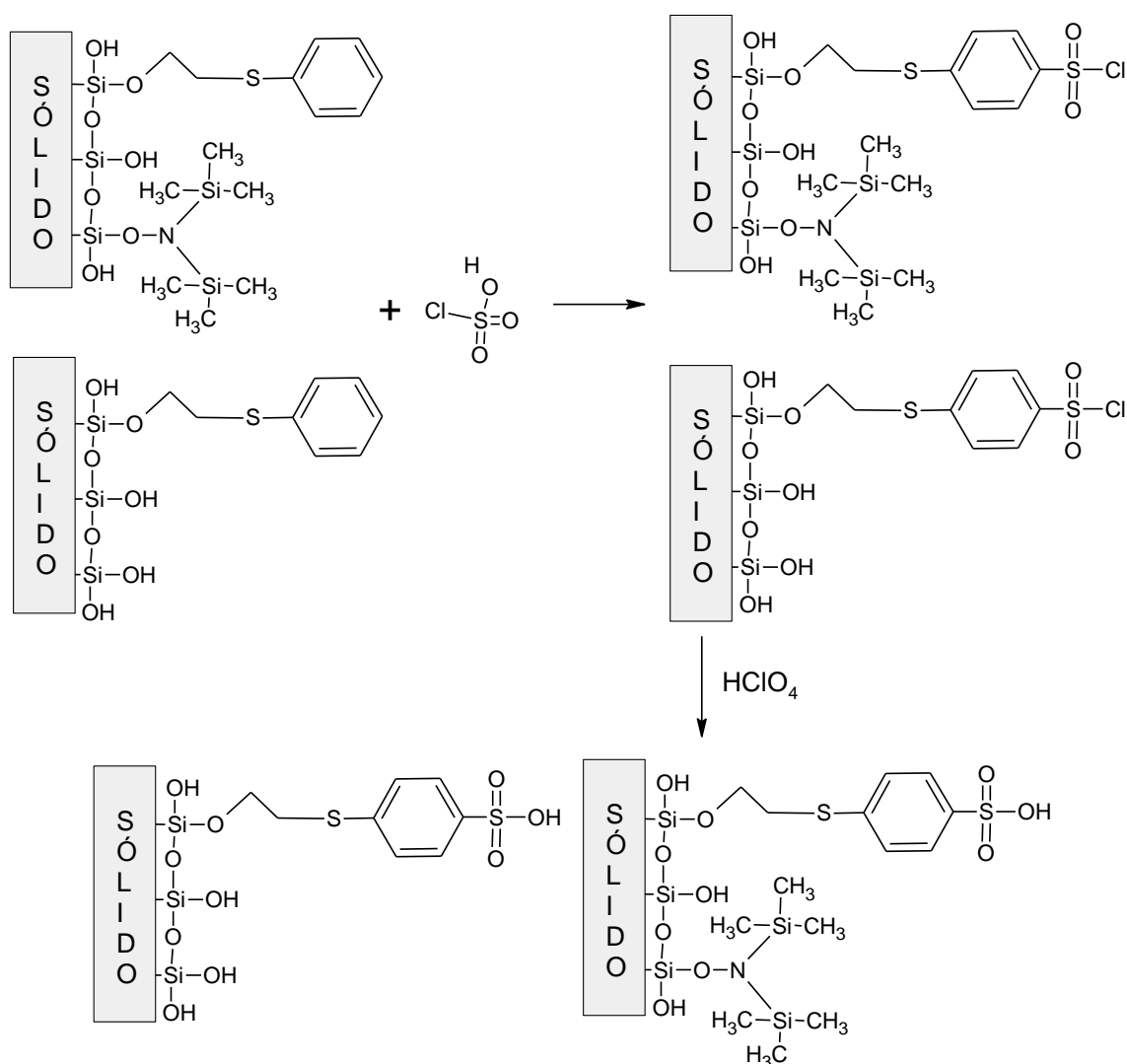


Figura 2.6. Reacciones de oxidación y activación de los catalizadores sulfónicos mesoporosos con estructura amorfa.

2.3.2. Métodos de caracterización de los catalizadores heterogéneos

Caracterización física: curvas BET

Uno de los métodos clásicos para la determinación de la superficie específica de un sólido es el Método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.). Este método se basa en la adsorción física multimolecular o en multicapas, de un gas en la superficie de un sólido, calculando el volumen adsorbido en monocapa para estimar la superficie específica y en multicapa para estimar el volumen de poros.

La distribución de radios de poro y la medida del volumen de poros y de la superficie específica de los catalizadores sulfónicos se determinaron a partir de los resultados obtenidos en un analizador de superficie específica SA 3100 de Beckmann Coulter equipado con el software SA 3100 VIEW. Las muestras se desgasificaron a vacío (0.001 mm Hg) y a 150 °C durante 6 horas antes de las medidas de adsorción de nitrógeno. Posteriormente, se procedió a la introducción controlada de nitrógeno a la temperatura de licuefacción (presurización), a lo que siguió el vaciado (despresurización), para obtener las isothermas y el ciclo de histéresis en cada caso.

Caracterización física: porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio de media y alta presión se llevó a cabo en dos aparatos de la marca Thermo modelo Pascal. El Pascal 140 sirve para preparar la muestra para porosimetría, rellenando los huecos entre partículas y rompiendo los agregados en un primer ciclo de presurización, midiendo el tamaño de partícula y los ultramacroporos en un segundo ciclo (con presiones hasta 400 kPa). Estas medidas permiten calcular la porosidad y la densidad de partícula. Tras la preparación de la muestra, se realizaron medidas de los catalizadores en un porosímetro Pascal 440 de alta presión, con capacidad de presurización hasta 400 MPa. Este aparato permite introducir mercurio en el dilatómetro donde se encuentra la muestra hasta rellenar poros de hasta 3 nm de diámetro. Esta segunda técnica, con medidas a presiones altas, permite medir la distribución de radios de mesoporo y la densidad química del soporte sólido que conforma el catalizador, además del radio medio de mesoporo y de la porosidad de partícula. Para los cálculos se asumió que los poros tenían forma cónica, al observarse una histéresis y pendientes suaves cuando se combinaban las curvas de baja y alta presión en presurización y despresurización.

Caracterización física: microscopía SEM

La morfología superficial de las partículas de los catalizadores y una estimación del tamaño de partícula medio se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un aparato JEOL 6400 JSM. Las muestras se prepararon con grafito por evaporación, fijándose la muestra sobre una probeta

de latón utilizando un adhesivo (tratamiento con grafito durante 30 minutos) y se mantuvo a 50 °C y a vacío (20 mmHg) antes de proceder a la observación desde 500 a 5000 aumentos.

Caracterización física: cristalografía de rayos X (DRX)

Aunque el método de síntesis de catalizadores no está indicado para generar cristalinidad, se comprobó la posible presencia de cristales y su tamaño, si los hubiera, por la técnica de difractometría de rayos X para polvo para los catalizadores sintetizados en presencia de isopropanol, ya que la gelificación y precipitación del sólido era mucho más lenta en presencia de este alcohol que con alcoholes de menor peso molecular.

El análisis se llevó a cabo en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Difractometría de Rayos X de la UCM. Se empleó un difractómetro multipropósito PANalytical modelo X'Pert MPD. Este aparato está equipado con tubo de rayos X de Cu y dos goniómetros en configuración vertical θ - 2θ , con óptica Bragg-Brentano (rendijas fijas, monocromador secundario curvo y detector proporcional sellado de Xe). Uno de los goniómetros cuenta con una plataforma portamuestras multi-propósito, que permite medir sobre muestras de hasta 1 kg y 10x10x10 cm. La plataforma portamuestras del segundo goniómetro es un dispositivo de rotación de muestras ("spinner") asociado a un cambiador automático de muestras de 21 posiciones. Este difractómetro está dedicado al análisis de fases; se barrió la región entre $2\theta = 5$ - 34° .

Caracterización química: microanálisis elemental

La composición elemental en carbono, hidrógeno y azufre de los catalizadores mesoporosos se obtuvo utilizando un microanalizador elemental LECO CHNS-932, que permite la determinación simultánea del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. La pesada de las muestras se realiza con microbalanzas. Se sigue para el análisis una técnica de combustión ultrarápida a alta temperatura, oxidándose los elementos a CO₂, H₂O, SO₃ y N₂, gases que se determinan cuantitativamente con celdas de infrarrojo y de conductividad térmica. El protocolo se encuentra normalizado, ya que el CAI tiene implantado un sistema de gestión de la calidad para el microanalizador

Elemental LECO CHNS-932, de acuerdo con la norma internacional UNE-EN ISO/IEC 17025:2005.

Los grupos orgánicos que pueblan la superficie de los poros son, en su mayor parte, grupos procedentes de la etapa de gelificación y precipitación (grupos 2-tiofenil-etilo) y grupos procedentes de la oxidación y acidificación de los anteriores (grupos arilsulfónicos). Además, en los catalizadores con “endcapping” o hidrofobizados también existen grupos disilazano, que aportan carbonos pero no azufre. A partir de estos hechos y conociendo los átomos de C y S de cada grupo, la composición elemental en C y S de cada catalizador permite estimar el número de grupos ácidos tipo sulfónico, así como el número de grupos originales no oxidados. Al ser los grupos arilsulfónicos ácidos fuertes (totalmente disociados), se puede estimar la acidez debida a estos grupos como mmoles de H^+ / g de catalizador. Estas son estimaciones simplificadas, pues podrían existir otros grupos en superficie dadas las rutas de síntesis, incluyendo protones adsorbidos de forma inespecífica tras el contacto de cada catalizador con la solución de ácido perclórico.

Caracterización química: espectroscopia de RMN para sólidos

Se llevaron a cabo medidas de resonancia magnético nuclear de carbono 13 en sólidos para conocer en mayor detalle qué grupos están presentes en los catalizadores sintetizados, fijándose en los valores de δ para los carbonos aromáticos, que dependen de a qué átomos está unido cada carbono y del estado de oxidación de dichos átomos. El objetivo es, pues, observar la inclusión de los grupos sulfónicos en la estructura porosa, al desplazarse el campo magnético de la muestra a valores más altos de δ respecto a carbonos normales de un anillo aromático o a carbonos unidos a átomos de azufre en forma de sulfuro (material de partida antes del proceso de acidificación y oxidación con el ácido clorosulfónico).

Se utilizó un equipo Avance 400MHz wide bore, que está especialmente indicado para la realización de muestras en estado sólido, disponiendo de dos sondas que permiten trabajar en un amplio rango de frecuencias. Es posible la realización de experimentos en observación directa o por la técnica CP/MAS (Cross Polarization / Magic Angle Spinning).

Caracterización química: acidez Brönsted del catalizador

La acidez de cada catalizador sulfónico se determinó por intercambio iónico y medida del pH resultante con un pHmetro automático Crison modelo Basic 20. El procedimiento consistió en mezclar 100 mg del sólido a caracterizar con 10 mL de una solución de KCl 7,5 g/L en agua. Luego, para cada sólido, se midió la evolución del pH durante 24 horas hasta que la medida fuera constante. A partir de dicho valor se calculó la concentración de grupos ácidos accesibles según la ecuación siguiente:

$$\frac{1000 \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot 0.01 [\text{L}]}{0.1 [\text{g}]} = \frac{\text{mmoles grupos Brönsted}}{\text{g de catalizador}} \quad [2.1]$$

2.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS

En el presente trabajo se han utilizado diferentes métodos de análisis. Para poder determinar la concentración de los distintos reactivos y productos que se producen en la esterificación de glicerina con los ácidos cinámico y metoxicinámico se ha utilizado un método de análisis por cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (RP-HPLC). Igualmente, las muestras del ensayo de hidrofobicidad/hidrofilicidad de los compuestos de interés se han analizado mediante dicha técnica. Para medir la capacidad de protección solar (SPF) y la fotodegradación de dichos compuestos se ha usado un método de espectrofotometría basado en la absorción de los compuestos en el rango del ultravioleta. Cada uno de estos métodos se describe en los apartados siguientes.

2.4.1. Seguimiento de los compuestos en el medio de reacción

Para determinar las concentraciones de cada compuesto se ha elegido el método de cromatografía HPLC de fase reversa y se ha llevado a cabo en el equipo descrito en el apartado 2.2.3. Es bien sabido que esta técnica separa los compuestos por reparto entre la fase estacionaria apolar y la fase móvil o eluyente polar (una mezcla de agua con alcoholes o con acetonitrilo).

La separación de los compuestos de reacción, para el posterior cálculo de sus concentraciones, se ha realizado mediante un cromatógrafo HPLC con un sistema de gradiente de baja presión de Jasco de la serie LC-2000

utilizando un detector diode-array (UV-2075) y midiendo el porcentaje de área de los diferentes picos a una longitud de onda de 270 nm. Las muestras han sido diluidas en metanol al 99,9 % en una concentración de 1g/L. Los compuestos han sido separados mediante una columna C-18 250 x 4.6 mm (Mediterránea Sea-18 de Teknokroma) a una temperatura de 50° C y usando como eluyente una mezcla metanol:agua (pH 2,2) en proporción 80:20. Algunos cromatogramas obtenidos en este último equipo se muestran en las Figuras 2.7 y 2.8., para los medios de reacción de síntesis de los monoglicéridos de los ácidos cinámico y p-metoxicinámico, respectivamente. En ellas se pueden apreciar los picos de los ácidos eluyendo un poco después de los monoglicéridos y bastante antes de los diglicéridos. Cabe destacar que el pico del monoglicérido se desglosa en dos, ya que siempre se detecta un hombro en el de mayor porcentaje de área. Esto puede indicar que se están detectando dos tipos de monoglicéridos (central y extremo) pero los picos quedan solapados por su afinidad. En el caso de la esterificación térmica de la glicerina con el ácido 4-metoxicinámico (Figura 2.8), el cromatograma tipo es muy similar al correspondiente al ácido cinámico. No obstante, hay una ligera diferencia en el tiempo de retención, siendo ligeramente mayor para el caso de la reacción con ácido cinámico por tener una polaridad distinta debida al grupo metoxi (polar) en posición *para* del anillo aromático.

El tiempo de elución de cada ácido fue fácil de asignar, al disponer de patrones, mientras que los de los productos (monoglicéridos y diglicéridos) se asignaron considerando la evolución temporal de los picos y la polaridad de los compuestos. Dicha polaridad se estima que es función del logaritmo decimal del coeficiente de reparto entre octanol y agua de cada compuesto ($\text{Log } P_{ow}$), siendo el valor de dicho parámetro proporcional a la diferencia entre su tiempo de elución y el del pico de disolvente, según la técnica cromatográfica de determinación de $\text{Log } P_{ow}$ CLAR que se comenta en detalle en el siguiente apartado. Para estimar el $\text{Log } P_{ow}$ de cada compuesto se utilizó el programa Chemscketch. Considerando que el algoritmo calcula dicho parámetro con cierto error, se debe estimar el tiempo de residencia de los compuestos sin patrón en función de los ácidos como un intervalo, no como un valor preciso. En la Tabla 2.3 se pueden comparar los intervalos estimados para cada compuesto con el

tiempo del pico cromatográfico que les correspondería, observándose una notable coincidencia entre ellos.

Tabla 2.3. Valores e intervalos estimados de los tiempos de residencia de los analitos de interés en las reacciones estudiadas.

Nombre del compuesto	Log P _{ow} óptimo	Log P _{ow} mínimo	Log P _{ow} máximo	tiempo de residencia	tiempo estimado de residencia
ácido cinámico	1,84	1,65	2,03	4,6	4,6
ácido p-metoxicinámico	1,75	1,53	1,98	4,5	4,5
1-monoglicérido del ácido cinámico	0,81	0,37	1,25	4,1	3,7-4,2
2-monoglicérido del ácido cinámico	1,04	0,42	1,66	4,2	3,8-4,5
1-monoglicérido del ácido p-metoxicinámico	0,72	0,27	1,17	4	3,6-4,2
2-monoglicérido del ácido p-metoxicinámico	0,95	0,32	1,58	4,1	3,7-4,4
1,2-diglicérido del ácido cinámico	3,73	3,18	4,08	6,1	5,4-5,9
1,3-diglicérido del ácido cinámico	3,73	3,05	4,18	6,1	5,3-6,0
1,2-diglicérido del ácido p-metoxicinámico	3,46	2,98	3,94	5,5	5,2-5,8
1,3-diglicérido del ácido p-metoxicinámico	3,46	2,86	4,06	5,5	5,1-5,8
triglicérido del ácido cinámico	6,05	5,7	6,4	-	6,9-7,3
triglicérido del ácido p-metoxicinámico	5,75	5,37	6,13	6,25	6,4-6,8

El cálculo de la concentración de cada compuesto, se realizó a partir de los porcentajes de área de los picos. Se asume que se cumple el balance de materia, es decir, que no hay pérdidas de materia a lo largo de todo el experimento y que la respuesta que se obtiene de cada compuesto (mono-, di-, triglicérido) va ligada directamente con el número de grupos ácido que existe en los mismos, puesto que la señal del detector se debe a la absorbancia del anillo aromático del ácido. De esta forma, el balance de grupos ácidos se mantiene constante a lo largo del tiempo para cada experimento, como se aprecia en las Figuras 2.9 a 2.11 para experimentos de esterificación de glicerina con ácido cinámico a diferentes relaciones molares iniciales glicerina: ácido.

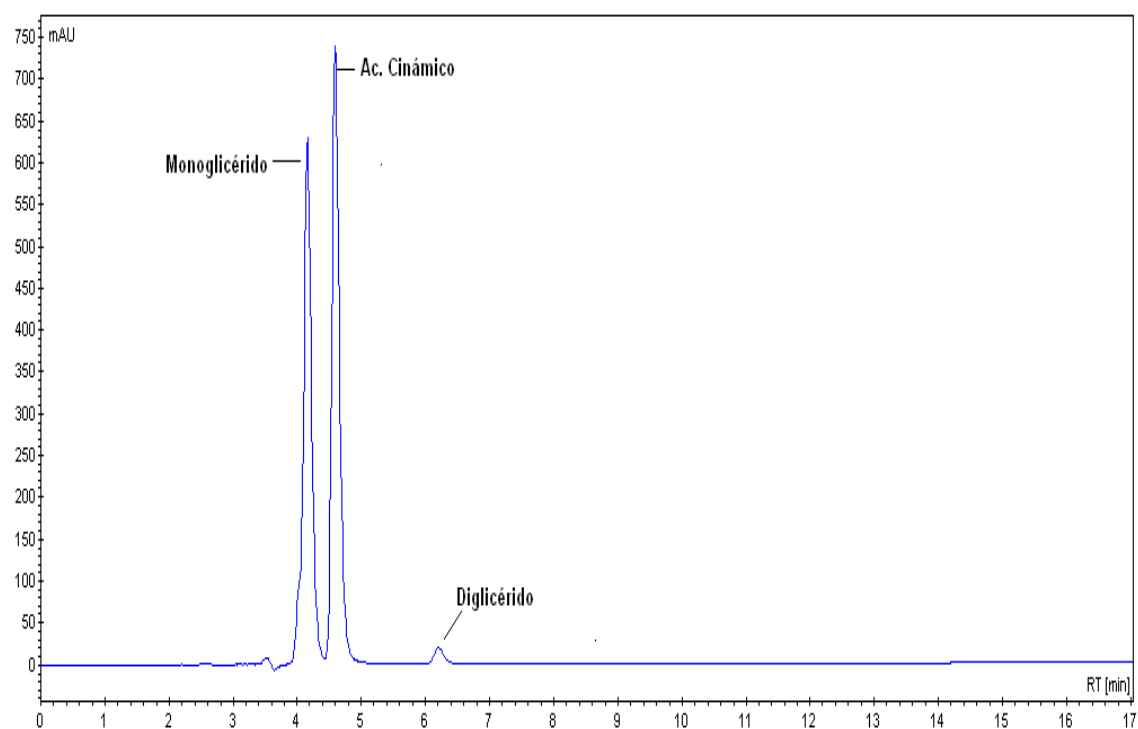


Figura 2.7. Cromatograma correspondiente al ácido cinámico a $t = 10$ min, $T = 160$ °C y 270 nm.

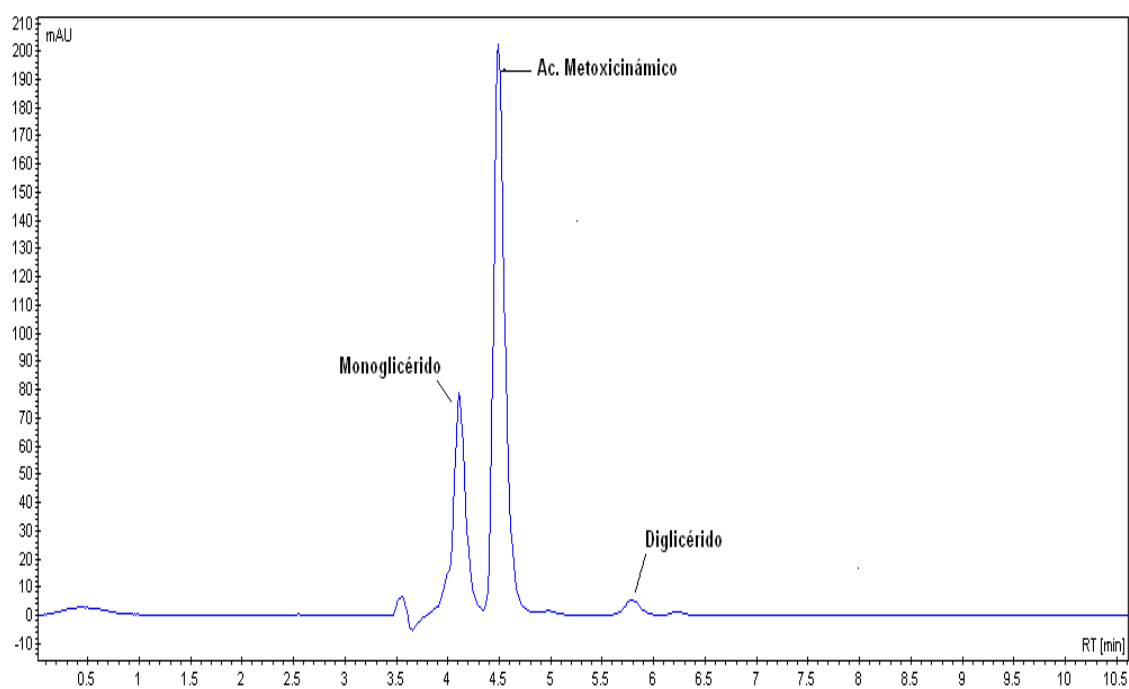


Figura 2.8. Cromatograma correspondiente al ácido 4-metoxicinámico a $t = 420$ min, $T = 150$ °C y 270 nm.

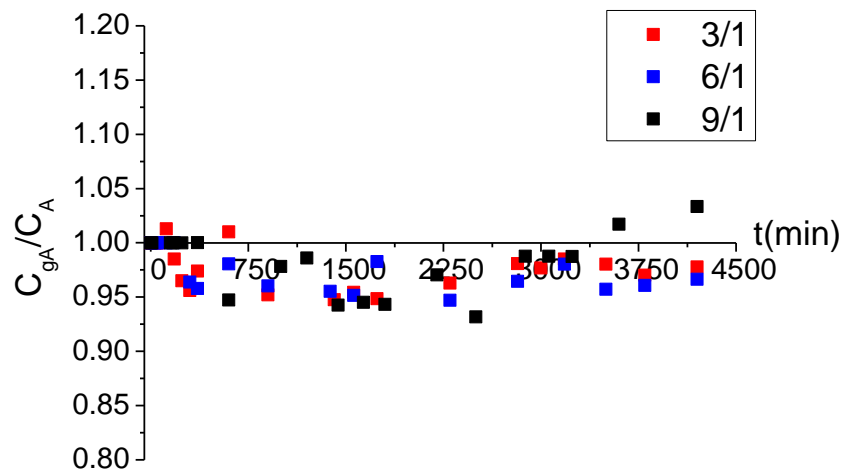


Figura 2.9. Balance de grupos ácidos para los experimentos de esterificación térmica de ácido cinámico y glicerina a 150 °C.

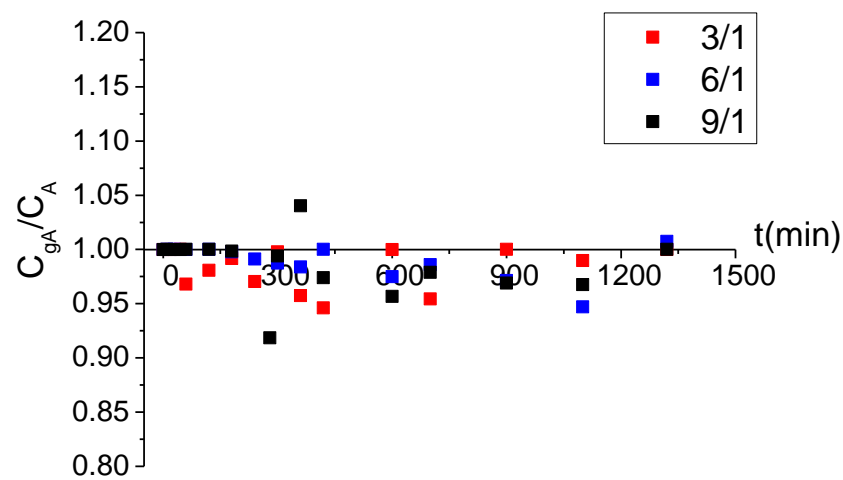


Figura 2.10. Balance de grupos ácidos para los experimentos de esterificación térmica de ácido cinámico y glicerina a 180 °C.

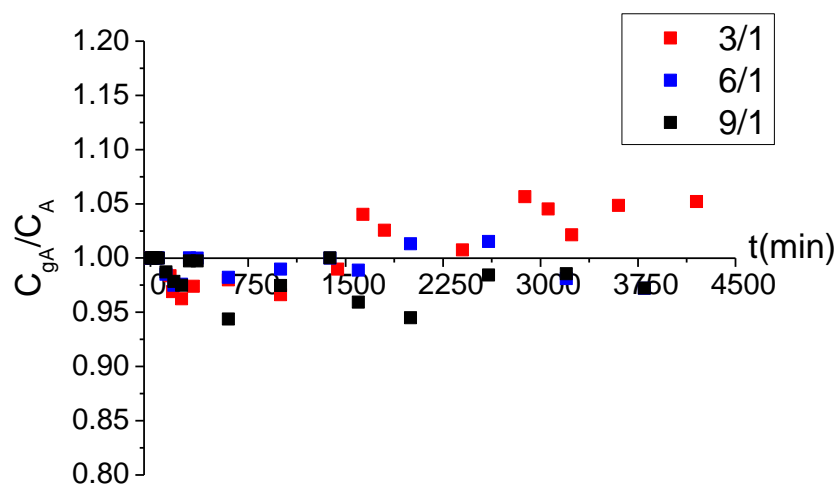


Figura 2.11. Balance de grupos ácidos para los experimentos de esterificación térmica de ácido cinámico y glicerina a 200 °C.

2.4.2. Determinación de las propiedades del producto

Ensayo de hidrofobicidad/hidrofilicidad

Para determinar la hidrofobicidad/hidrofilicidad de los monoglicéridos de ambos ácidos fenólicos, se ha medido su coeficiente de reparto octanol/agua (K_{ow} ó P_{ow}). Este coeficiente es el cociente entre las concentraciones de esa sustancia en una mezcla bifásica formada por dos disolventes inmiscibles en equilibrio: n-octanol y agua. Ese coeficiente, que se expresa como logaritmo decimal de la constante de reparto mencionada ($\text{Log}P_{ow}$), mide la solubilidad diferencial de un soluto en esos dos disolventes. Para ello, se ha recurrido a la ya mencionada técnica CLAR (cromatografía líquida de alta resolución o HPLC en fase reversa), descrita en el apartado 2.2.3. En dicha técnica, los compuestos que van pasando a lo largo de la columna C-18, lo hacen a diferentes velocidades debido al grado de reparto entre la fase móvil y la estacionaria. Los compuestos eluyen según su orden de hidrofobicidad, saliendo primero los productos más hidrosolubles y por último los más liposolubles, según su coeficiente de reparto. Esto permite relacionar el tiempo de retención del compuesto en la columna con el coeficiente de reparto octanol/agua. Este coeficiente se deduce del factor de capacidad k, que viene dado por la expresión [2.2].

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad [2.2]$$

siendo t_R = tiempo de retención de la sustancia

t_0 = tiempo muerto (tiempo medio que necesita el disolvente para recorrer la columna)

Este método permite hacer medidas del coeficiente de reparto cuando el valor estimado de $\text{Log}P_{ow}$ de la sustancia se encuentra entre 0 y 6.

Para este método se ha empleado una elución isocrática de metanol-agua en una proporción 3/1 con un caudal de 1 mL/min. Se ha utilizado una columna C-18 (Mediterránea Sea-18 de Teknokroma), a una temperatura de

35°C, que no puede variar más de ± 2 °C. Estas condiciones son satisfactorias para eludir compuestos de $\text{LogP}_{\text{ow}} = 6$ en un plazo de una hora (OECD, 1989).

Para determinar el coeficiente de reparto de los compuestos de interés es necesario realizar un calibrado. Para la realización del mismo, se han inyectado una serie de entre 5 y 10 compuestos patrón cuyo LogP_{ow} esté en el rango de valores del ensayo (entre 0 y 6), determinándose sus tiempos de retención en la columna y condiciones citadas. Con estos tiempos de retención experimentales se ha determinado el factor de capacidad k que viene dado por la ecuación [2.2] y, por último, se ha representado el $\text{Log } k$ frente al LogP_{ow} de las sustancias de referencia. Es importante que las sustancias de ensayo y de referencia sean solubles en la fase móvil en concentraciones adecuadas para permitir su detección. El valor del pH es fundamental, debe situarse en el intervalo de pH de funcionamiento de la columna (entre 2 y 8).

Los compuestos utilizados para realizar el calibrado son los que aparecen en la Tabla 2.4. Para la preparación de las muestras para el calibrado, se han utilizado viales de HPLC en los cuales se introduce 1 mg de cada compuesto referencia, 750 μL de metanol, 250 μL de agua ácida (H_2O_4 0,5 g/L). De igual forma, se han preparado viales con los siguientes compuestos: monoglicérido sintetizado, OMC, ácido metoxicinámico y ácido cinámico, para confirmar los valores bibliográficos de LogP_{ow} . Se han analizado dichas muestras en las condiciones descritas anteriormente.

Tabla 2.4. Compuestos de referencia para el calibrado.

Compuestos	Log P_{ow} (teórico)	Referencias
1,4-benzoquinona	0,2	(IPCS)
Anilina	0,9	(OECD, 1989)
Dimetilaminopiridina	1,3	
Fenol	1,5	
2 nitrofenol	1,8	
Ácido benzoico	1,9	
Ácido cinámico	2,1	
Tolueno	2,7	
Naftaleno	3,6	
OMC	6,0	(Jiménez y col., 2004) (Straub, 2002)
Ácido p-metoxicinámico	1,8	(Human Metabolome project., 2012)

Medida del factor de protección solar (SPF)

Varias muestras a diferentes tiempos de reacción de experimentos realizados en diversas condiciones se han analizado mediante espectrofotometría UV-vis, utilizando el equipo descrito en el apartado 2.2.4, para determinar el factor de protección solar. La espectrofotometría UV-vis es ampliamente usada en este tipo de medidas, ya que permite medir la radiación absorbida o transmitida por un compuesto. Cada sustancia absorbe radiación de una determinada longitud de onda en función de su estructura molecular. Los compuestos que poseen propiedades como filtro ultravioleta, como bien indica la palabra, son capaces de absorber radiación a la longitud de onda correspondiente a la radiación ultravioleta (200-400 nm). La espectrofotometría ultravioleta-visible usa haces de radiación del espectro electromagnético, en el rango UV de 80 a 400 nm, principalmente de 200 a 400 nm y en el de la luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar los materiales protectores en la región ultravioleta y visible del espectro.

Para medir la capacidad como filtro ultravioleta que posee un compuesto, se ha utilizado un parámetro denominado factor de protección solar (FPS, en siglas inglesas: SPF). Desde el punto de vista farmacológico, el SPF es el coeficiente de la relación que existe entre el tiempo mínimo de aparición de un eritema o dosis eritematogénica mínima (DEM) en una piel protegida con un filtro solar y la misma en una piel no protegida. La aplicación de un filtro solar permite aumentar la dosis eritematogénica mínima y, por tanto, permite prolongar la exposición solar sin sufrir daños en la piel.

En el cálculo de este parámetro se han tenido en consideración múltiples factores como son: la intensidad de la radiación incidente, la longitud de onda de la radiación, el tipo de piel expuesta a esa radiación, entre otras.

En este trabajo se ha elegido un procedimiento de medida del SPF *in vitro* desarrollado por la empresa Jasco Europe, que se acerca considerablemente a los datos de SPF realizados *in vivo* mediante otros ensayos de medida. Este método ha sido concebido para llevarse a cabo en un espectrofotómetro UV-vis de doble haz, en concreto en el modelo Jasco V-630/SPF. El cálculo del SPF se ha realizado aplicando las ecuaciones propuestas por Diffey y Robson (Diffey y Robson, 1989; Bendová y col., 2007), según se describe en el apartado 6.2.

Las muestras del compuesto se han aplicado, de manera uniforme, encima de una membrana particularmente porosa y permeable a los rayos ultravioleta. Para ello, se ha utilizado un esparadrapo de la marca 3M (Transpore 3M, de dimensiones: 25mm x 5m) que permite simular una aplicación similar a la del producto sobre la piel según el método *in vivo*. La cantidad aplicada debe ser de 2 mg/cm². Se ha utilizado una dimensión de esparadrapo de 2,5 cm x 4 cm, es decir 10 cm² y, por tanto, 20 mg de muestra aplicada en el esparadrapo.

Se ha utilizado un espectrofotómetro UV-VIS de doble haz (Jasco modelo V-630PC) que mide la curva de absorbancia espectral en la región del ultravioleta (400-290 nm) y permite reducir el efecto de dispersión de luz debido a la opalescencia de la membrana. Para la realización de las medidas, se ha colocado un trozo de esparadrapo pegado en la ventana de referencia del espectrofotómetro y otro con la muestra (con las dimensiones mencionadas anteriormente), en la ventana de medida. Se ha hecho un barrido en el intervalo de longitud de onda del UV como se muestra en la Figura 2.12. La medida de cada muestra se ha realizado generalmente seis veces, variando la posición de la membrana con respecto a la radiación, de esta manera se minimiza el posible error de homogenización del producto sobre la misma. Posteriormente, se ha calculado la media de las seis medidas, obteniéndose el valor de SPF final de dicho compuesto mediante un programa de ordenador desarrollado por la empresa Jasco, para operar con Microsoft Excel XP o 2003, como muestra la Figura 2.13. Este programa realiza el cálculo del SPF siguiendo el método de Diffey y Robson (1989).

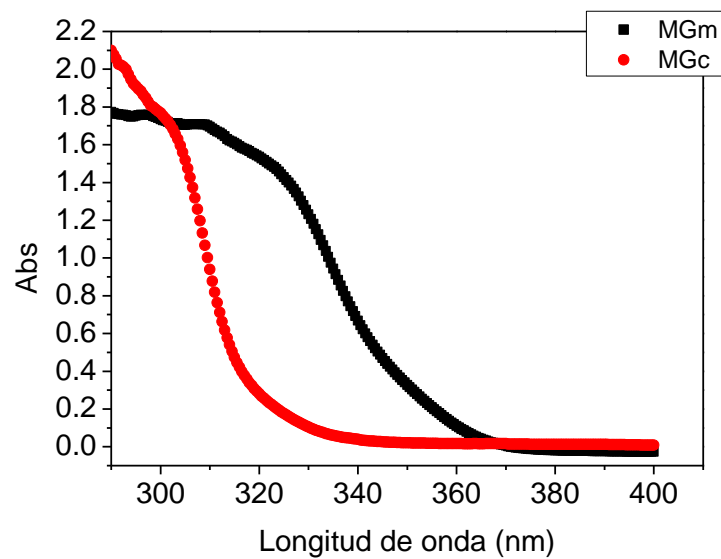


Figura 2.12. Espectro de absorbancia de los monoglicéridos del ácido p-metoxicinámico y del cinámico (290-400 nm). Condiciones de reacción: $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_m = 9/1$.

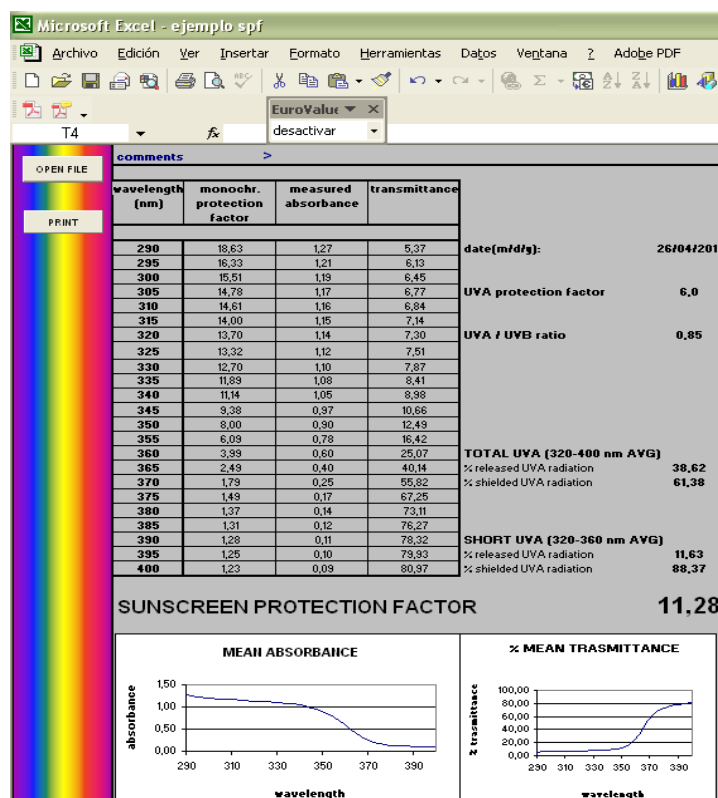


Figura 2.13. Ejemplo, de la hoja de Excel del programa que calcula el factor de protección solar, perteneciente a la muestra cuyo espectro se indica en la Figura 2.4.

Ensayo de fotoestabilidad

Como se ha comentado anteriormente, una de las características que debe cumplir una crema solar es que sea un buen absorbente en el rango del UV entre 290 y 400 nm. Además, los filtros UV tienen que ser compatibles con el resto de las sustancias de la fórmula y deben tener buena solubilidad en diferentes emolientes de los cosméticos. Otra característica muy importante que determina su eficiencia es la fotoestabilidad de los filtros ultravioleta: tienen que ser resistentes a la degradación debido a la radiación.

Para determinar la fotoestabilidad de los filtros sintetizados en este trabajo, se ha realizado un estudio en las instalaciones del centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas (CIEMAT), utilizando el equipo mencionado en el apartado 2.2.5.

Las muestras pertenecientes a la esterificación, tanto térmica como catalítica, de la glicerina con los ácidos cinámico y metoxicinámico, respectivamente, se han sometido a la radiación procedente de la lámpara HQI-R 250W. Dicha lámpara, reproduce, con la mayor exactitud posible, el espectro de radiación solar. Las muestras se han irradiado durante 19 horas, tomando muestras cada hora. Posteriormente, han sido analizadas en un espectrofotómetro (UV-VIS de doble haz, Jasco V-630/SPF), para medir su SPF, siguiendo el procedimiento que se explica en el apartado 2.4.2. Las Figuras 2.14 y 2.15 muestran los distintos espectros de absorción del monoglicérido del ácido cinámico y del ácido metoxicinámico cuando se le someten a distintos tiempos de radiación. Se puede observar que el tiempo de exposición a la radiación influye en la degradación de la muestra, perdiendo de manera progresiva la capacidad de absorción en el rango de longitud de onda establecido y, por tanto, perdiendo propiedades como filtro ultravioleta.

Para realizar el ensayo de fotoestabilidad, las muestras se han esparcido de manera uniforme en un esparadrapo particularmente poroso (Transpore 3M), con ayuda de una pequeña espátula rectangular. La medida del mismo debe ser 2,5 cm x 4 cm y la cantidad de muestra aplicada de 20 mg. El esparadrapo, con la muestra aplicada, se ha colocado en un portaobjetos de cristal transparente y se ha dispuesto bajo la lámpara HQI-R 250 W para ser irradiada. Se han preparado portaobjetos, todos con el mismo tipo de muestra y se han ido quitando de la exposición a la radiación a un tiempo determinado

(cada hora y cada hora y media). Una vez irradiada cada muestra, se ha medido la absorbancia y se ha calculado el valor del SPF de las mismas, tal y como se ha explicado en el apartado anterior. Las muestras irradiadas han sido guardadas en una caja opaca para evitar una posible degradación ajena a la que provoca la lámpara.

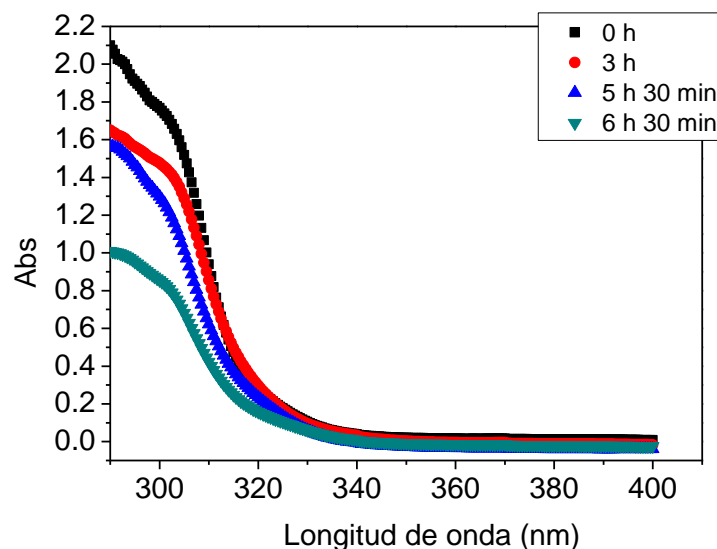


Figura 2.14. Fotodegradación de una muestra de la reacción de esterificación de ácido cinámico y glicerina. Condiciones: $X_{MGc} = 90 \%$, $C_G/C_c = 9/1$.

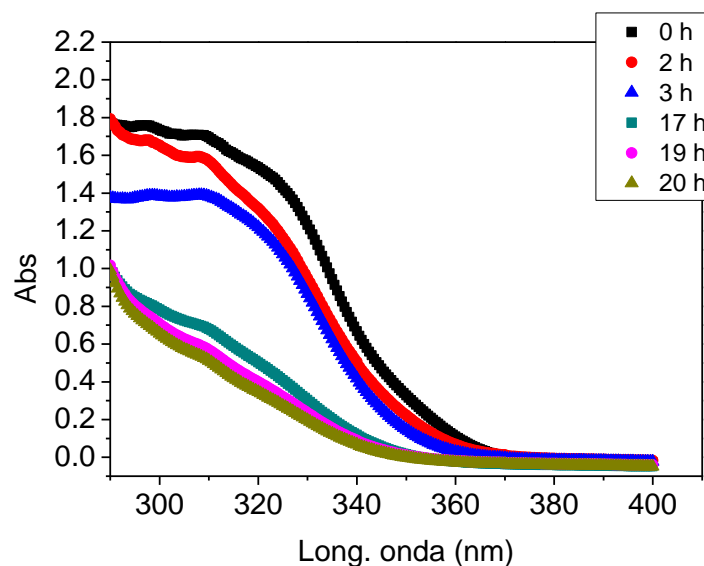


Figura 2.15. Fotodegradación de una muestra de la reacción de esterificación de ácido metoxicinámico y glicerina. Condiciones: $X_{MGm} = 90 \%$, $C_G/C_m = 9/1$.

2.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se describe con detalle los pasos a seguir para realizar la experimentación en los principales equipos empleados.

2.5.1. Reacción de esterificación

Los experimentos correspondientes a la esterificación, tanto térmica como catalítica, de la glicerina con los ácidos cinámico y p-metoxicinámico se han llevado a cabo en el reactor descrito en la Figura 2.1: un reactor discontinuo tipo tanque agitado. El objetivo es la obtención de los datos de evolución temporal de los distintos sistemas para determinar los modelos cinéticos de cada uno de los procesos estudiados.

El primero paso a seguir es la puesta a punto del equipo de reacción para su correcto funcionamiento. Debido a que hay conexiones metal-vidrio, dada la fragilidad de este último, ha sido necesario revestir las conexiones de vidrio, así como la tapa del reactor, con teflón. Además, así se evita también el gripado de las conexiones vidrio-vidrio durante el proceso. El controlador de temperatura se ha ajustado a la temperatura de consigna prefijada; lo que también se ha llevado a cabo en el caudalímetro másico que controla el caudal de nitrógeno deseado.

Una vez preparado el reactor, se ha pesado la cantidad de ácido (cinámico o metoxicinámico) necesaria para llevar a cabo cada experimento. En este punto se tienen en cuenta dos factores: el volumen del medio de reacción y la concentración inicial de ácido cinámico o p-metoxicinámico. El volumen de reacción máximo con el que se puede operar viene dado por la capacidad del reactor, de tal forma que no se puede sobrepasar los 167 mL. La cantidad de ácido que se puede añadir no es limitante en el caso del ácido cinámico, por su coste razonable. No es así con los demás ácidos propilfenólicos, incluyendo el metoxicinámico. En consecuencia, para las reacciones térmicas hechas con ácido cinámico, la cantidad ha ido variando en función de la relación molar glicerina/ácido deseada, siendo 20, 30 y 45 g para las relaciones molares 9/1, 6/1 y 3/1 (glicerina/ácido), respectivamente, teniendo en cuenta el volumen máximo del reactor. La cantidad de glicerina ha ido cambiando en cada reacción. Para las reacciones térmicas con el ácido metoxicinámico la cantidad de ácido ha quedado fijada en 30 g y es la cantidad

de glicerina la que se ha cambiado según ha variado la relación molar entre ambos. De la misma forma, se ha tenido en cuenta el volumen máximo de reacción del reactor. En el caso de las reacciones catalíticas, tanto homogéneas como heterogéneas de ambos ácidos, se ha optado por introducir una cantidad de 30 g.

Una vez elegidas las cantidades de ácido y de glicerina, se ha llevado a cabo cada experimento. Se ha introducido el ácido en el reactor, previamente preparado, y se ha llevado a la temperatura de reacción, a una agitación de 250 rpm. Al mismo tiempo, se ha introducido una corriente de nitrógeno (0,2 L/min) sobre la superficie del líquido para crear una atmósfera inerte dentro del reactor y evitar la posible oxidación del medio. Una vez que se ha alcanzado la temperatura adecuada, se ha procedido a la toma de muestra perteneciente al tiempo cero y posteriormente se ha introducido la glicerina por la apertura de toma de muestra. Es en este mismo instante cuando se inicia la reacción y se toma el tiempo cero. Las muestras, tomadas a valores de tiempo elegidos, son llevadas a un vaso de precipitados aislado con lana de vidrio y papel de plata, en el que previamente se ha introducido nitrógeno líquido. La función del nitrógeno líquido es parar la reacción para que no continúe después de haber obtenido la muestra y se tengan datos a tiempos determinados.

La toma de muestra se ha realizado con una pipeta de vidrio a la que se le ha acoplado un émbolo o pera de succión. Una vez solidificadas las muestras, gracias al nitrógeno líquido, se han introducido en un microtubo Eppendorf opaco para evitar una posible foto-oxidación y se han llevado al congelador para su conservación.

Posteriormente, las muestras son diluidas en metanol puro (99%) en una concentración de 1 g/L y analizadas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), como ya se ha descrito anteriormente.

2.6. MÉTODOS DE AJUSTE MATEMÁTICO

Debido a que, para la realización del trabajo que se describe en la presente Memoria, ha sido necesaria la aplicación de diferentes métodos matemáticos de cálculo, se va a dedicar este apartado a realizar una breve descripción de los mismos.

Todos los programas de cálculo empleados se han desarrollado para llevar a cabo este trabajo, y han sido realizados empleando el software Aspen Custom Modeler. Para realizar el cálculo de los parámetros de los modelos cinéticos propuestos, se ha utilizado el método integral (integrando las ecuaciones diferenciales), debido a que los datos obtenidos en la experimentación realizada son integrales y al considerable error que se introduce en el cálculo si se emplea el método diferencial con este tipo de datos (García-Ochoa y col., 1992).

La integración de las ecuaciones diferenciales que componen los modelos cinéticos ha sido llevada a cabo numéricamente, empleando el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden incluido dentro del software Aspen Custom Modeler, según se explica en el diagrama de flujo de la Figura 2.16. El ajuste a los datos experimentales de determinadas ecuaciones, mediante técnicas de regresión, ha sido empleado tanto en la obtención de las ecuaciones de calibrado como en la obtención de los parámetros cinéticos de los modelos propuestos en la presente Memoria. Para la obtención de las ecuaciones de calibrado se ha utilizado un método de regresión lineal. La ecuación [2.3] muestra la función de ajuste.

$$y = a + b \cdot x \quad [2.3]$$

El criterio de optimización empleado en este caso ha sido el más habitual, minimizar la suma de residuos al cuadrado (método de los mínimos cuadrados) hasta que este parametro cambie por debajo de un valor umbral, como indica la ecuación [2.4]. En los casos en que se ha empleado dicho tipo de regresión, para describir el grado de ajuste se ha utilizado el coeficiente de regresión, r .

$$\sum_{i=1}^N (y_{\text{exp}} - y_{\text{teo}})^2 \rightarrow \text{mínimo} \quad [2.4]$$

El ajuste de los modelos cinéticos propuestos a los datos experimentales para obtener los parámetros cinéticos de los modelos y otros parámetros estadísticos se ha llevado a cabo mediante regresión no lineal. Se ha utilizado

un método robusto de convergencia rápida: el método de Marquardt-Levenberg, también integrado en el software Aspen Custom Modeler (Marquardt 1963). Como todos los modelos cinéticos propuestos incluyen varias reacciones simples, se ha de utilizar una regresión no lineal múltiple, con varias ecuaciones diferenciales, una para cada compuesto clave implicado en cada red de reacciones (así cada concentración es una variable dependiente), con el tiempo como variable independiente. El algoritmo minimiza la suma de residuos al cuadrado global, es decir, la suma de sumas de residuos al cuadrado, una para cada variable dependiente.

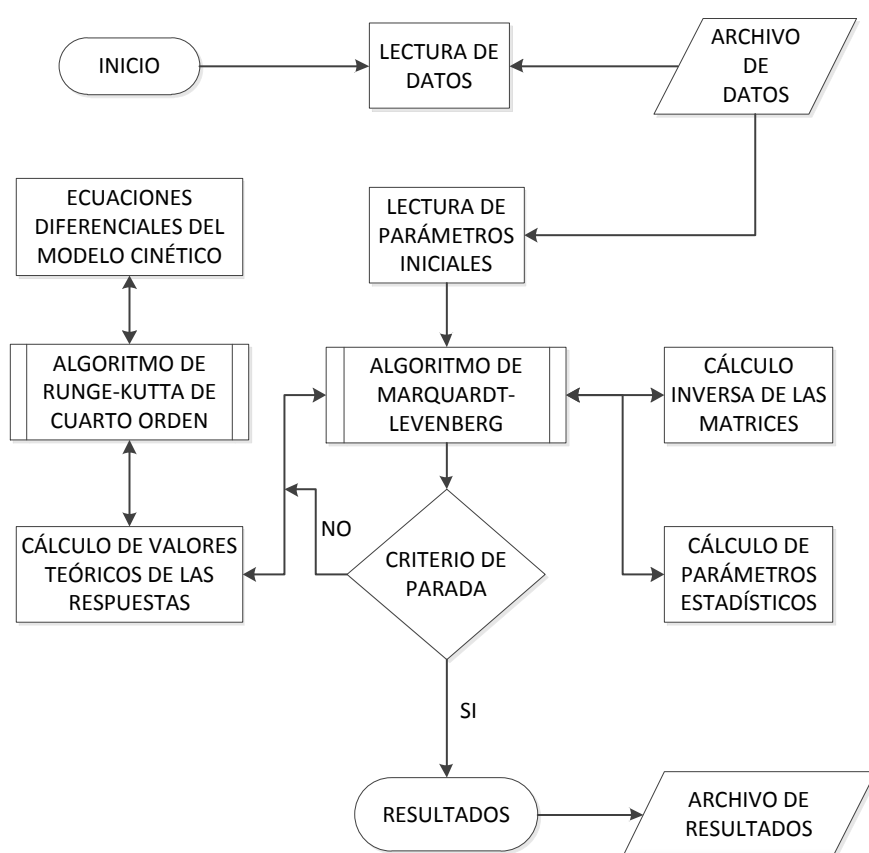


Figura 2.16. Diagrama de flujo del método de ajuste, por regresión no lineal en múltiple respuesta, de los modelos cinéticos propuestos a los datos experimentales

El proceso de discriminación entre modelos cinéticos para obtener el modelo que mejor se ajusta a los resultados experimentales se ha efectuado a través de varias etapas. En primer lugar, se ha realizado el ajuste de los modelos a los datos a temperatura constante. Posteriormente, los parámetros obtenidos para cada temperatura se han utilizado para obtener valores iniciales de los logaritmos neperianos de los factores preexponenciales y de las energías de activación utilizando la forma linealizada de la ecuación de Arrhenius. El último paso ha consistido en ajustar los modelos cinéticos a todos los datos experimentales a la vez, con la temperatura como variable independiente incluida en las ecuaciones diferenciales a través de ecuaciones tipo Arrhenius para cada constante cinética. En cada etapa de discriminación se han considerado varios criterios físicos y estadísticos para seleccionar el modelo que se ajuste mejor a los datos experimentales. Los citados criterios se enumeran a continuación:

A) Criterios Estadísticos:

- Suma de residuos al Cuadrado: Cuanto menor sea el valor de este parámetro, mejor será el ajuste del modelo correspondiente a los datos experimentales. El parámetro se define según la ecuación [2.4].
- Intervalo de error para cada parámetro: se calcula a partir de datos tabulados y obtenidos del parámetro t de Student (t_s) y no debe incluir el valor cero.
- F de Fisher al 95% de confianza ($F_{95\%}$): para comprobar la bondad de cada modelo. Cuanto mayor sea el valor del mencionado parámetro $F_{95\%}$, mejor será el ajuste y más representativo el modelo. Este parámetro está definido de acuerdo a la ecuación [2.5].

$$F_{95} = \frac{\sum_{n=1}^N y_{teo}^2 / K}{\sum_{n=1}^N (y_{exp} - y_{teo})^2 / (N - K)} \quad [2.5]$$

- Criterio de información de Akaike corregido (AICc): los criterios de información sirven para seleccionar el modelo estadísticamente más representativo para una muestra o conjunto de datos dados a los que ajustar los modelos matemáticos propuestos teniendo en cuenta el número de parámetros que incluye cada modelo. El criterio de Akaike (AIC) está diseñado, pues, para

penalizar la sobreparametrización, al igual que el criterio anterior, la F de Fisher al 95% de confianza. La corrección (AICc), según se muestra en la ecuación [2.6], es adecuada para una relación de número de datos (N) a número de parámetros del modelo (K) inferior a 40 (Ladero y col., 2011).

$$AICc = AIC + \frac{2K \cdot (K+1)}{N-K-1} = N \cdot \ln\left(\frac{SQR}{N}\right) + 2 \cdot K + \frac{2K \cdot (K+1)}{N-K-1} \quad [2.6]$$

El siguiente paso es comprobar la posible influencia de la temperatura sobre los parámetros estimados, aplicando los siguientes criterios:

B) Criterios Físicos:

- Valores de las constantes cinéticas: positivos en todos los ajustes, es decir, para todas las temperaturas.
- Energías de activación de las constantes cinéticas: han de estar dentro de un intervalo razonable de valores (para las reacciones químicas).

2.7. BIBLIOGRAFÍA

- Bendová, H.; J. Akraman; A. Krejčí y L. Kubác (2007). "In vitro approaches to evaluation of Sun Protection Factor." *Toxicol. in Vitro* **21**: 1268-1275.
- Diffey, B. L. y J. Robson (1989). "A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum." *J. Soc. Cosmet. Chem.* **40**: 127-133.
- García-Ochoa, F.; A. Romero y V. E. Santos (1992). "Comparison of methods for determining the kinetic parameters in complex reactions." *Int. Chem. Eng.* **32**(2): 538-551.
- Human Metabolome project. (2012). "Human Metabolome Database." Retrieved 05/04/2012, 2012, from <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB02040>.
- IPCS. "International Programme on chemical safety."
- Jiménez, M. M.; J. Pelletier; M. F. Bobin y M. C. Martini (2004). "Influence of encapsulation on the in vitro percutaneous absorption of octyl methoxycinnamate." *Int. J. Pharm.* **272**(1-2): 45-55.
- Ladero, M.; M. De Gracia; J. Tamayo; I. Lopez; F. Trujillo y F. Garcia-Ochoa (2011). "Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation." *Chem. Eng. J.* **169**: 319-328.
- Marquardt, D. (1963). "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters". *SIAM Journal on Applied Mathematics* **11**(2): 431-441.
- OECD (1989). "Partition coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method". **117**.
- Reale, E.; A. Leyva; A. Corma; C. Martinez; H. Garcia y F. Rey (2005). "A fluoride-catalyzed sol-gel route to catalytically active non-ordered mesoporous silica materials in the absence of surfactants." *J. Mater. Chem.* **15**: 1742-1754.

Straub, J. O. (2002). "Concentrations of the UV filter ethylhexyl methoxycinnamate in the aquatic compartment: a comparison of modelled concentrations for Swiss surface waters with empirical monitoring data." *Toxicol. Lett.* **131**(1-2): 29-37.

3. ESTERIFICACIÓN TÉRMICA



3. ESTERIFICACIÓN TÉRMICA

Las reacciones de esterificación a nivel industrial suelen llevarse a cabo por vía catalítica, bien homogénea, bien heterogénea. Ya se ha comentado, en la Introducción, los catalizadores más utilizados para este tipo de reacciones. Sin embargo, las reacciones de esterificación se pueden activar por vía térmica, a la temperatura adecuada; por ejemplo, la esterificación de glicerina con ácidos grasos (procedentes de fuentes vegetales) para la obtención de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos altamente usados en los sectores alimentario, farmacéutico y cosmético, particularmente en tratamientos de la piel (Thengumpillil y col., 2002; Santus y col., 2009). Los ésteres de colofonia comerciales, muy usados en la fabricación de barnices, pegamentos y resinas, entre otros, se obtienen de la esterificación, tanto térmica como catalítica, de glicerina y colofonia. La temperatura habitual de trabajo se encuentra entre 260 y 280 °C (De Gracia, 2009) . El interés por el biodiesel, ha llevado al estudio de la producción del mismo mediante dos reacciones en serie: hidrólisis y esterificación metílica, ambas en ausencia de catalizador (Kusdiana y Saka, 2004).

Esquema y condiciones de reacción

Como se ha mencionado anteriormente, las reacciones de esterificación térmica se llevan a cabo a temperaturas medias y altas y su velocidad y posición de equilibrio son fuertemente dependientes de esta variable, además de ser un proceso más lento que el catalítico. Sin embargo, las posibles ventajas de la ausencia de catalizador, si además es posible realizar la reacción en un medio libre de disolvente, se centra en la falta de necesidad de retirar el catalizador del medio si este es homogéneo y, en algunos casos, en un menor impacto ambiental.

Temperaturas elevadas favorecen el equilibrio de la formación del carbocatión, permitiendo el ataque del alcohol y la consiguiente formación del éster, como se esquematiza en la Figura 3.1. Además, se propicia la eliminación del agua que se genera como producto y, en consecuencia, el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación del éster. Este tipo de reacciones pueden realizarse en concentraciones estequiométricas o

poner en exceso alguno de los reactivos, consiguiendo también el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los productos.

En el presente apartado, se estudia la reacción térmica de esterificación de glicerina, en ausencia de disolvente, con el ácido cinámico y con el metoxicinámico, para obtener monoglicéridos en ambos casos.

En estas reacciones de esterificación de glicerina, con ácido cinámico y metoxicinámico, se producen tanto monoglicéridos como diglicéridos y triglicéridos, estos últimos de poco interés en el presente trabajo. Se puede favorecer la formación de monoglicéridos mediante el exceso de glicerina. Además, la temperatura, no demasiado alta, ayuda a una menor aparición de diésteres y triésteres.

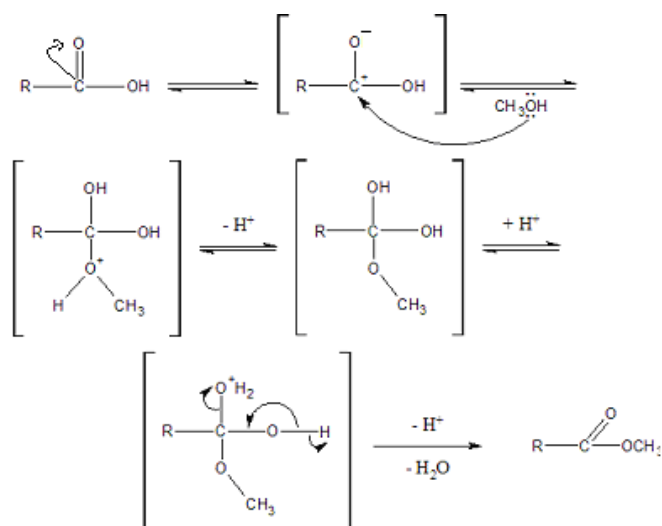


Figura 3.1. Mecanismo de esterificación térmica.

Modelos cinéticos de esterificación propuestos

En lo que se refiere a procesos de esterificación térmica, no existen muchos estudios acerca de la cinética de los mismos. No obstante, en bibliografía, se ha encontrado algún análisis cinético reciente, sobre transesterificación de aceites vegetales con metanol, en ausencia de catalizadores, para la producción de biodiesel (Feuge y col., 1945; Graver, 1957; And y Marechal, 1982; Kusdiana y Saka, 2001). Algunos estudios proponen la aplicación de condiciones supercríticas, para realizar este tipo de reacciones, especialmente en la producción de metilésteres y etilésteres de

ácidos grasos constituyentes del biodiesel. Un ejemplo es la investigación realizada sobre la cinética de la reacción de esterificación de ácidos grasos (ácido láurico, palmítico, oleico, entre otros) con metanol supercrítico (And y Marechal, 1982). En este trabajo, la reacción se realiza a una temperatura de entre 250 y 320 °C y a una presión de 10 MPa. El rendimiento de los ésteres aumenta con el incremento de la temperatura y de la relación molar de metanol con respecto al ácido. También se ha estudiado la influencia de la agitación, que a partir de un valor de 850 rpm no afecta a la velocidad de la reacción. Se propone un modelo cinético de orden global 2, que representa bien los datos experimentales. Otros autores se centran en la cinética de la reacción térmica de transesterificación de aceite de colza con un exceso de metanol en condiciones supercríticas, utilizando un reactor discontinuo; determinan un orden global de reacción de 1 (respecto al triglicérido) (Kusdiana y Saka, 2001). Basándose en los resultados de Kusdiana y Saka (2001), otro estudio propone un modelo cinético para la reacción de transesterificación de aceite de palma con metanol a presión atmosférica. La reacción se lleva a cabo en un reactor semicontinuo, donde se burbujea metanol en forma de vapor continuamente. Igualmente, se propone un orden global de reacción de 1 (respecto al triglicérido) (Joelianingsih y col., 2008).

And y Marechal (1982) proponen un modelo cinético para la poliesterificación de 1-octadecanol con ácido octadecanoico en un medio apolar, en ausencia de catalizador. En este trabajo se determina un orden global de 2,5; un orden de 1,5 con respecto al ácido y un orden de 1 con respecto al alcohol. El mecanismo que se propone consiste en una autocatálisis, producida por el propio ácido.

La primera investigación cinética sobre la formación de ésteres de glicerina se centró en la reacción de glicerol con ácidos grasos del aceite de cacahuete a una temperatura entre 166 y 241 °C, a una presión de 20 mmHg, con y sin catalizador (Feuge y col., 1945). En este caso, la reacción térmica seguía una ecuación cinética con un orden global de 2, orden 1 con respecto a cada reaccionante. Graver (1957) realizó un estudio sobre la cinética de esterificación térmica del glicerol con distintos ácidos (esteárico, oleico y linoleico). Este autor obtiene un orden global de reacción de aproximadamente 2, lo que sugiere el mecanismo bimolecular de la reacción (Graver, 1957).

Recientemente, otro estudio propone un modelo cinético diferente para la reacción de esterificación térmica de glicerina y colofonia (Ladero y col., 2011). En este trabajo se prueban distintos modelos cinéticos (primer orden, segundo orden e hiperbólico). El modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el hiperbólico, acoplado a un balance de materia de glicerina, que considera la pérdida del polialcohol por arrastre de forma proporcional a la velocidad de la reacción. No tener en cuenta este efecto puede acarrear importantes errores experimentales.

En lo que concierne a las reacciones de esterificación térmica objeto de estudio en esta Tesis, y, tras una exhaustiva búsqueda bibliográfica, no se conoce de ningún estudio sobre la cinética de las reacciones que aquí se estudian.

El objetivo de este apartado es el estudio de la esterificación térmica de glicerina con ácido cinámico y metoxicinámico en condiciones tales que la glicerina actuará, a la vez, como reactivo y disolvente. Para ello se va a determinar primero las condiciones de operación adecuadas, observando cómo influyen las distintas variables (temperatura, concentración de reactivos, agitación, caudal de nitrógeno) en la reacción. Por último, se va a proceder a la prueba y elección de un modelo cinético que se ajuste correctamente a los datos experimentales.

3.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

Se han llevado a cabo una serie de experimentos previos para establecer las condiciones de operación adecuadas para el estudio de las reacciones citadas. Se ha considerado los factores que, en principio, pueden afectar a la formación del producto deseado (el monoglicérido) y, por tanto, deben ser controlados, que son los siguientes:

- La solubilidad del ácido en la glicerina.
- La agitación a la que se va a someter la mezcla.
- La oxidación que podrían sufrir las muestras debido a la interacción con el oxígeno del aire.
- La temperatura de trabajo.

Cada una de estas variables se ha estudiado de manera aislada, es decir, en cada experimento se ha variado una única variable, manteniendo el

resto constante. Así, se pretende conocer qué fenómenos, físicos o químicos, están controlando la velocidad global del proceso.

Todos los experimentos previos se han realizado en el equipo que se describe en el apartado 2.2.1, salvo el estudio de solubilidad que se ha llevado a cabo en el equipo descrito en el apartado 2.2.2. Para seguir la evolución de los diferentes compuestos, reactantes y productos de reacción, se ha utilizado la técnica de HPLC, en el equipo de análisis que se indica en el apartado 2.2.3 y el método de análisis desarrollado en el apartado 2.4.1.

El estudio de solubilidad y el del efecto de la agitación se ha llevado a cabo tanto para el ácido cinámico como para el ácido metoxicinámico. El resto de experimentos previos se han realizado únicamente con el ácido cinámico, ya que es muy similar al ácido metoxicinámico, y no se considera que su empleo constituya diferencia alguna en ciertos experimentos previos, siendo, por otra parte, notablemente más costoso.

Estudio de la Solubilidad

Para estudiar la solubilidad de los dos ácidos fenólicos en glicerina se han realizado varios experimentos, variando temperatura y relación molar glicerina/ácido. Tanto con ácido cinámico como con ácido metoxicinámico, se ha estudiado el intervalo de temperatura entre 110 y 200 °C y el intervalo molar 1/2-16/1 de la relación molar (glicerina/ácido), obteniéndose los resultados que se muestran en las Figuras 3.2 y 3.3. Comparando ambas figuras, se observa que el ácido cinámico es mucho más soluble en glicerina que el metoxicinámico. El primero de ellos, se disuelve totalmente en los intervalos de temperatura y relación molar estudiados, si se exceptúan las condiciones de menor temperatura y mayor concentración del ácido: 110 y 120 °C y una relación molar 1/2 glicerina/ácido.

El ácido metoxicinámico comienza a disolverse de forma apreciable a temperaturas muy superiores, siendo a partir de 170 °C cuando se disuelve para cualquier relación molar. Por debajo de 170 °C, su solubilidad depende de la relación molar.

Teniendo en cuenta la solubilidad, las temperaturas de trabajo elegidas, para ambos ácidos, dado que se pretende trabajar en sistemas homogéneos en lo que se refiere a reactivos y productos, están comprendidas en el intervalo

140-200 °C. Se ha elegido este intervalo ya que, a temperaturas más bajas, la velocidad de la reacción es bastante baja y, por tanto, los tiempos de reacción necesarios para obtener una conversión a monoglicérido alta son excesivos.

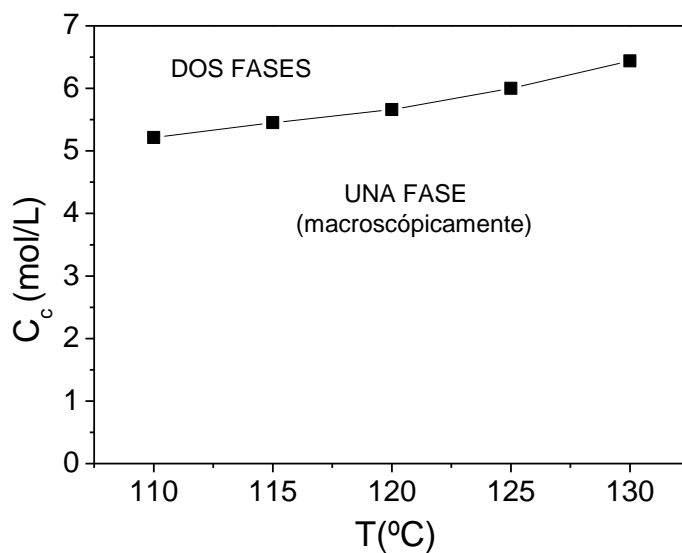


Figura 3.2. Solubilidad del ácido cinámico en glicerina

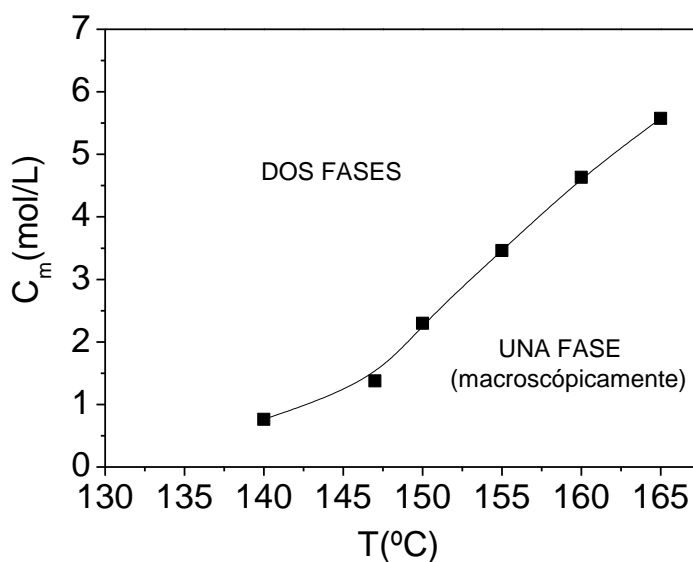


Figura 3.3. Solubilidad del ácido metoxicinámico en glicerina

Estudio de la Agitación

Se han realizado varios experimentos variando únicamente la agitación, seleccionando como velocidades de agitación 250, 500, 800 y 1200 rpm. En la Figura 3.4 se muestra cómo varía la conversión a monoglicérido de ambos ácidos fenólicos en función de la agitación. Se ha mantenido la temperatura a 150° C, un caudal de nitrógeno de 0,05 L/min y una relación molar glicerina/ácido de 3/1, para el caso del ácido cinámico y de 6/1 para el ácido metoxycinámico. Se ha estudiado el efecto de la agitación a la temperatura más baja y la concentración de ácido más alta, dentro del intervalo elegido, como una prueba más de la existencia de una sola fase. Solo en estas condiciones el sistema podría ser bifásico, en cuyo caso podría ser controlante la transferencia de materia entre fases.

Se observó que no existen diferencias notables en la conversión a monoglicérido y a diglicérido para distintas agitaciones. A tiempos más largos aparecen algunas diferencias. Este hecho confirma que, en estas condiciones, no existen problemas de transporte de materia, por lo que únicamente controla la reacción química. Sin embargo, existe una diferencia importante en cuanto al pardeamiento de las muestras, relacionado con la oxidación de los ácidos cinámicos, un fenómeno como el pardeamiento enzimático de frutas (Adams y Brown, 2007). Cuanto mayor es la agitación, mayor es la oxidación, debido a un mayor contacto con el oxígeno del aire, obteniéndose muestras de un color más oscuro. Hay que añadir que, a una agitación menor (250 rpm), la conversión a monoglicérido es muy similar a la de 1200 rpm, mientras que la conversión a diglicérido es menor que a mayores revoluciones. Por lo tanto, la agitación escogida es la menor de las ensayadas: 250 rpm, aunque bien pudiera haberse escogido el no agitar en absoluto el medio de reacción, dado que se obtiene una buena conversión a monoglicéridos en ausencia de agitación, con una selectividad a glicéridos superiores realmente baja. La agitación de 250 rpm se elige para conseguir homogenizar en lo posible el medio de reacción, evitando gradientes térmicos en el interior de la masa en reacción, sin perjudicar la alta selectividad a monoglicéridos que es deseable en este caso.

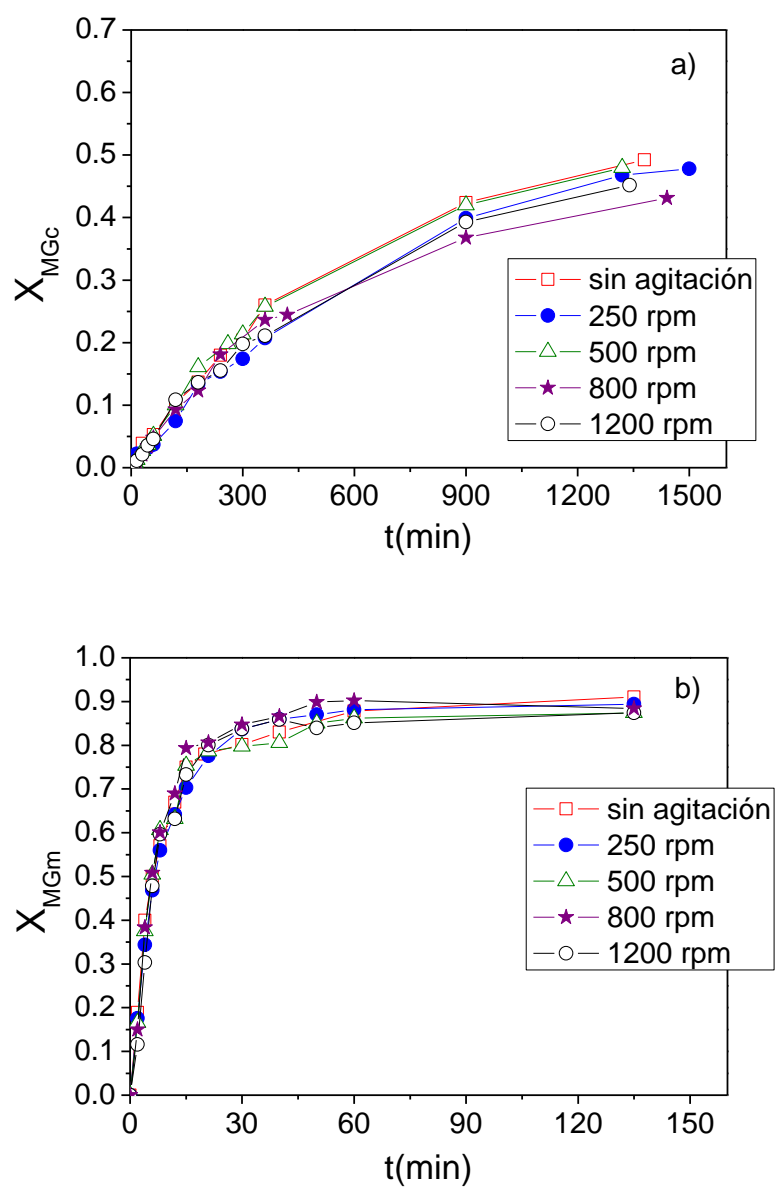


Figura 3.4. Conversión a monoglicérido. a) monoglicérido del ácido cinámico. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$ b) monoglicérido del ácido p-metoxicinámico. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

Estudio del efecto de la atmósfera de nitrógeno

Otro de los factores a tener en cuenta es la oxidación del medio de reacción, que provoca la mencionada coloración amarillenta/parduzca en las muestras. Por este motivo, para crear una atmósfera inerte, se ha introducido nitrógeno en el reactor. Se ha probado introducir el gas de dos formas distintas:

- Desde el fondo del reactor (burbujeo), con el objeto de desorber el oxígeno disuelto en el medio de reacción.
- En la superficie del reactor (superficial), que desplaza el aire en contacto con el medio de reacción, creando una capa de protección sobre el mismo. En este caso, el agua producida en la esterificación será el vehículo mayoritario para desorber el oxígeno del líquido.

En la Tabla 3.1, se muestran los datos de conversión de los compuestos de reacción frente a los distintos caudales de nitrógeno probados. El estudio se ha realizado introduciendo el nitrógeno desde el fondo del reactor (burbujeo).

En la Tabla 3.2, se presentan los datos de conversión de los distintos compuestos de reacción frente a la forma de introducir el gas, burbujeo o superficial. Se comparan con la reacción en ausencia de nitrógeno. En todos los casos, se ha mantenido una temperatura de 150 a 200° C, una agitación de 250 rpm y una relación molar 3 a 1 de glicerina/ácido.

Si se analizan los datos presentados en la Tabla 3.1, se puede apreciar que la conversión a monoglicérido es muy similar cuando la reacción se lleva a cabo con o sin presencia de nitrógeno. Además, cuanto mayor es el caudal del gas, mayor es la conversión del ácido. Esto puede deberse a la pérdida de ácido cinámico provocada por el elevado volumen de nitrógeno, por el arrastre de parte del ácido. Mientras que la conversión a monoglicérido es bastante similar para todos los caudales probados, la cantidad de diglicérido aumenta a medida que se va aumentando el caudal de nitrógeno. Este aspecto interesa considerarlo, junto con la oxidación, a la vista de que se pretende obtener una mayor selectividad a monoglicérido y una menor oxidación del producto. Como muestra la Tabla 3.1, para los caudales 0,05 y 0,2 L/min la conversión a monoglicérido y diglicérido es similar. Por lo tanto, el caudal elegido para llevar a cabo el estudio es 0,2 L/min, ya que un mayor caudal previene mejor la oxidación, como se muestra en la Figura 3.5. En esta Figura se observa que, a partir de un caudal de 0,05 L/min, las muestras son claras.

El nitrógeno, como ya se ha comentado, se ha introducido burbujeando en el fondo o creando una capa de nitrógeno en la superficie que desplaza el aire en contacto con el medio de reacción. En este último caso (Tabla 3.2), se obtiene una clara mejora en actividad y selectividad a monoglicéridos, además de una menor oxidación de las muestras. Con el barrido superficial con nitrógeno no se observa sino un leve pardeamiento a altas temperaturas (200 °C), en muestras tomadas tras muchas horas de reacción, como se aprecia en la Figura 3.6. Esto es importante porque la oxidación del producto puede afectar a su supuesta capacidad como filtro ultravioleta y al color del preparado final. Por lo tanto, se elige la introducción del nitrógeno a ras de la superficie líquida.

Tabla 3.1. Conversión versus caudal de nitrógeno (burbujeo). Esterificación con ácido Cinámico. Condiciones: T=150°C, $C_G/C_c=3/1$, t = 360 min, N (rpm) = 250.

Datos	SIN N ₂	Q _{N₂} = 0,05 (L/min)	Q _{N₂} = 0,2 (L/min)	Q _{N₂} = 0,5 (L/min)	Q _{N₂} = 1 (L/min)
X _C	0,26	0,28	0,27	0,33	0,34
X _{MGc}	0,24	0,24	0,22	0,23	0,21
X _{DGc}	0,02	0,04	0,04	0,1	0,12

Tabla 3.2. Conversión versus caudal de nitrógeno (burbujeo o superficial). Esterificación con ácido Cinámico. Condiciones: T=200°C, $C_G/C_c=3/1$, t = 1440 min, N(rpm)= 250.

Datos	SIN N ₂	Q _{N₂} =0,2 (L/min) Burbujeo	Q _{N₂} =0,2 (L/min) Superficial
X _C	0,85	0,97	0,99
X _{MGm}	0,7	0,67	0,75
X _{DGm}	0,15	0,32	0,23

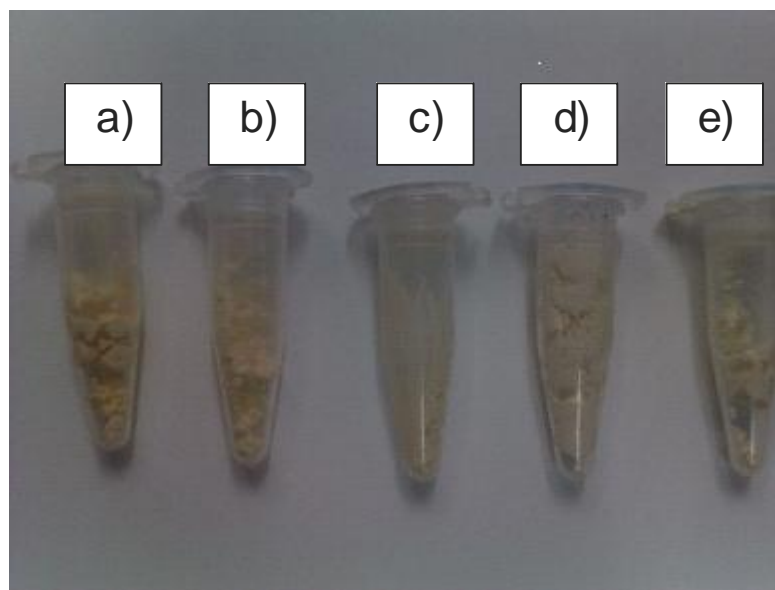


Figura 3.5. Muestras de la reacción de esterificación de ácido cinámico con glicerina. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$, $t=360\text{ min}$, $N\text{ (rpm)}=250$. a) sin caudal de N_2 , b) $Q_{\text{N}_2}=0,02\text{ L/min}$, c) $Q_{\text{N}_2}=0,05\text{ L/min}$, d) $Q_{\text{N}_2}=0,2\text{ L/min}$, e) $Q_{\text{N}_2}=0,5\text{ L/min}$.

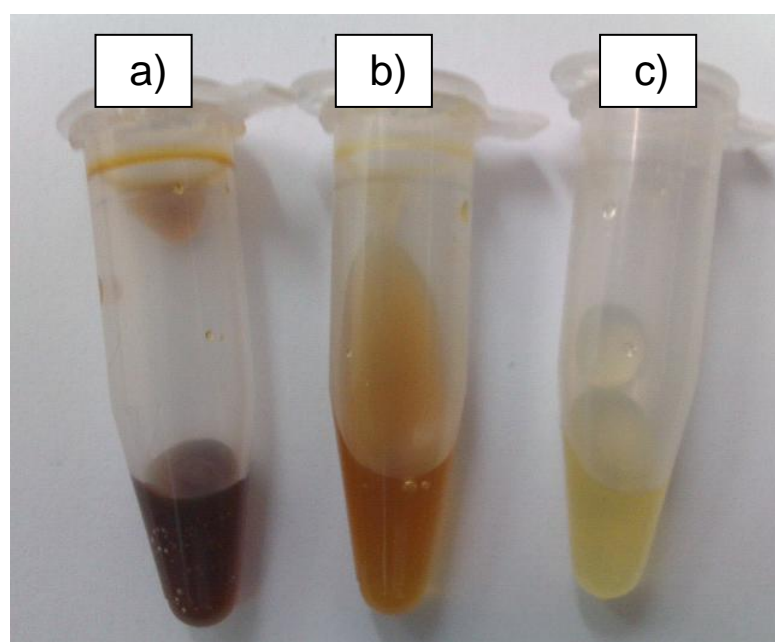


Figura 3.6. Muestras de la reacción de esterificación de ácido cinámico con glicerina. Condiciones: $T=200^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$, $t=1440\text{ min}$, $N\text{ (rpm)}=250$. a) sin caudal de N_2 , b) $Q_{\text{N}_2}=0,2\text{ L/min}$ (burbujeo), c) $Q_{\text{N}_2}=0,2\text{ L/min}$ (superficial).

3.2. ESTUDIO DE LA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO CINÁMICO

Una vez se han fijado unas condiciones aceptables de agitación y de mínima oxidación del medio de reacción, se ha procedido al estudio de la influencia de la concentración de los reactivos y de la temperatura en la velocidad de las reacciones del proceso. Posteriormente, se han propuesto posibles esquemas de reacción y, a partir de estos, se ha seleccionado un modelo cinético que se ajusta fielmente a los datos experimentales. En este apartado se presentan los resultados de dicho estudio en lo que se refiere a la esterificación de glicerina y ácido cinámico.

3.2.1. Resultados Experimentales

Se han llevado a cabo una serie de experimentos variando la concentración molar de los reactivos y la temperatura. En la Tabla 3.3 se recogen las condiciones de los experimentos realizados. Algunos de los experimentos se repitieron para comprobar la reproducibilidad de los datos experimentales. El intervalo de temperaturas y concentraciones se ha elegido a partir de los datos de solubilidad, mostrados en la Figura 3.2. Las Tablas 3.4 a la 3.8 muestran los datos experimentales obtenidos, la concentración de los compuestos de reacción en función del tiempo, para cada uno de los experimentos relacionados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de operación de los experimentos. Esterificación térmica del ácido cinámico. N (rpm) = 250, Q_{N_2} (L/min) = 0,2.

EXPERIMENTO	T(°C)	C _g /C _c
TC1	200	3/1
TC2	200	6/1
TC3	200	9/1
TC4	180	3/1
TC5	180	6/1
TC6	180	9/1
TC7	150	3/1
TC8	150	6/1
TC9	150	9/1

Tabla 3.4. Resultados de los experimentos TC1 y TC2.

EXPERIMENTO TC1 T=200°C, $C_G/C_c = 3/1$				EXPERIMENTO TC2 T=200°C, $C_G/C_c = 6/1$			
t (min)	Cc (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	Cc (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	2,96	0,00	0,00	0	1,80	0,00	0,00
10	2,58	0,35	0,02	10	1,60	0,19	0,00
150	0,83	1,35	0,37	20	1,43	0,34	0,01
170	0,57	1,47	0,42	45	1,17	0,54	0,04
240	0,22	1,71	0,46	60	1,06	0,62	0,06
330	0,07	1,94	0,44	120	0,58	0,90	0,14
600	0,00	2,30	0,30	180	0,30	1,06	0,20
1000	0,00	2,30	0,28	240	0,14	1,22	0,19
1440	0,03	2,20	0,35	300	0,09	1,33	0,19
1635	0,04	2,33	0,35	360	0,04	1,42	0,17
1800	0,03	2,30	0,35	600	0,00	1,58	0,09
2400	0,03	2,33	0,31	1000	0,00	1,60	0,09
2880	0,03	2,27	0,41	1380	0,01	1,61	0,08
3060	0,03	2,27	0,40	1600	0,00	1,62	0,08
3240	0,03	2,24	0,38	2000	0,00	1,66	0,08
3600	0,03	2,32	0,38	2600	0,00	1,66	0,08
4200	0,03	2,32	0,38	3200	0,00	1,59	0,09
				3800	0,00	1,57	0,09

Tabla 3.5. Resultados de los experimentos TC3 y TC4.

EXPERIMENTO TC3 T=200°C, $C_G/C_c = 9/1$				EXPERIMENTO TC4 T=180°C, $C_G/C_c = 3/1$			
t (min)	Cc (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	Cc (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,37	0,00	0,00	0	2,96	0,00	0,00
10	1,25	0,11	0,00	10	2,79	0,16	0,00
20	1,11	0,23	0,02	20	2,66	0,28	0,01
45	0,98	0,33	0,03	30	2,49	0,42	0,02
60	0,87	0,42	0,04	45	2,34	0,55	0,03
120	0,51	0,64	0,10	60	2,18	0,58	0,05
180	0,28	0,83	0,11	120	1,69	0,80	0,13
240	0,13	1,01	0,10	180	1,30	0,96	0,21
300	0,04	1,14	0,09	240	1,03	1,12	0,29
360	0,02	1,19	0,08	300	0,79	1,19	0,35
600	0,00	1,21	0,04	360	0,59	1,40	0,42
1000	0,00	1,27	0,03	420	0,39	1,38	0,52
1380	0,01	1,27	0,04	600	0,15	1,65	0,58
1600	0,00	1,22	0,05	700	0,05	1,74	0,52
2000	0,00	1,20	0,05	900	0,05	1,95	0,48
2600	0,00	1,26	0,05	1100	0,03	2,10	0,40
3200	0,00	1,27	0,04	1320	0,04	2,29	0,32
3800	0,00	1,26	0,04				

Tabla 3.6. Resultados de los experimentos TC5 y TC6.

EXPERIMENTO TC5 T=180°C, $C_G/C_c= 6/1$				EXPERIMENTO TC6 T=180°C, $C_G/C_c= 9/1$			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,80	0,00	0,00	0	1,37	0,00	0,00
10	1,71	0,08	0,00	10	1,32	0,05	0,00
20	1,64	0,15	0,00	20	1,27	0,09	0,00
30	1,57	0,22	0,01	30	1,22	0,15	0,00
45	1,46	0,31	0,01	45	1,17	0,19	0,01
60	1,44	0,33	0,02	60	1,09	0,26	0,01
120	1,14	0,56	0,05	120	0,88	0,42	0,03
180	0,93	0,71	0,08	180	0,71	0,56	0,05
240	0,71	0,84	0,12	280	0,48	0,64	0,07
300	0,61	0,88	0,14	300	0,50	0,69	0,08
360	0,49	0,95	0,16	360	0,40	0,83	0,10
420	0,46	1,02	0,16	420	0,25	0,90	0,09
600	0,17	1,24	0,17	600	0,13	0,99	0,09
700	0,11	1,34	0,16	700	0,08	1,10	0,08
900	0,05	1,45	0,12	900	0,03	1,15	0,07
1100	0,06	1,50	0,07	1100	0,00	1,20	0,06
1320	0,03	1,59	0,10	1320	0,01	1,28	0,04

Tabla 3.7. Resultados de los experimentos TC7 y TC8.

EXPERIMENTO TC7 T=150°C, $C_G/C_c= 3/1$				EXPERIMENTO TC8 T=150°C, $C_G/C_c= 6/1$			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	2,96	0,00	0,00	0	1,80	0,00	0,00
10	2,90	0,06	0,00	10	1,77	0,02	0,00
20	2,86	0,10	0,00	20	1,75	0,04	0,00
30	2,81	0,15	0,00	30	1,73	0,07	0,00
45	2,77	0,19	0,00	45	1,71	0,09	0,00
60	2,74	0,21	0,00	60	1,69	0,10	0,00
120	2,70	0,28	0,01	120	1,44	0,33	0,01
180	2,50	0,37	0,02	180	1,52	0,26	0,01
300	2,30	0,44	0,04	300	1,38	0,32	0,02
360	2,27	0,50	0,06	360	1,30	0,38	0,02
600	1,98	0,65	0,18	600	1,10	0,50	0,08
900	1,50	0,70	0,25	900	0,78	0,60	0,10
1410	1,10	0,90	0,40	1380	0,56	0,76	0,13
1560	0,90	0,95	0,44	1560	0,50	0,83	0,19
1740	0,80	1,00	0,50	1740	0,42	0,86	0,20
2300	0,50	1,15	0,60	2300	0,25	0,97	0,24
2820	0,30	1,26	0,59	2820	0,15	1,10	0,24
3180	0,20	1,40	0,57	3180	0,09	1,17	0,25
3500	0,18	1,45	0,63	3500	0,08	1,20	0,22
3800	0,16	1,50	0,60	3800	0,04	1,20	0,24
4200	0,13	1,54	0,61	4200	0,04	1,23	0,23

Tabla 3.8. Resultados del experimento TC9.

EXPERIMENTO TC9			
T=150°C, C _G /C _c = 9/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,29	0,00	0,00
10	1,28	0,01	0,00
150	1,17	0,12	0,00
170	1,10	0,18	0,00
240	1,03	0,24	0,01
360	0,99	0,28	0,01
600	0,80	0,40	0,01
1000	0,63	0,55	0,04
1200	0,55	0,62	0,05
1440	0,43	0,64	0,07
1635	0,36	0,69	0,08
1800	0,31	0,72	0,09
2200	0,20	0,83	0,11
2500	0,15	0,83	0,11
2880	0,10	0,90	0,14
3060	0,08	0,91	0,14
3240	0,06	0,92	0,14
3600	0,05	0,96	0,15
4200	0,02	1,01	0,15

En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestra la selectividad y el rendimiento a mono y diglicérido de la reacción térmica de esterificación de ácido cinámico con glicerina variando la temperatura y la relación molar de los reactivos. En este trabajo, la selectividad y el rendimiento se han calculado utilizando las ecuaciones [3.1] y [3.2].

$$Y_j = \frac{C_R}{C_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_R|} \quad [3.1]$$

$$S_j = \frac{C_R}{C_{A_0} - C_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_R|} \quad [3.2]$$

Como se observa, un aumento en la relación molar glicerina/ácido (mayor cantidad de glicerina) provoca un incremento en la selectividad y rendimiento a monoglicérido. Cabe mencionar que el cambio de 3/1 a 6/1 en la relación molar mejora la producción del monoéster, pero aumentar aun más el exceso de glicerina (C_G/C_c= 9/1) no produce una mejoría con respecto a los

resultados obtenidos para la relación molar 6/1 (glicerina/ácido). Se puede observar que a medida que la selectividad a monoéster va disminuyendo, la del diglicérido aumenta. Esto puede ser debido a una posible esterificación del monoéster con glicerina para dar diglicérido. Cuando la conversión del ácido es del 80% aproximadamente, se observa un aumento en el rendimiento y la selectividad a monoéster y de nuevo una disminución de ambos parámetros para el caso del diéster. Este hecho puede explicarse con una posible reacción entre el diglicérido y la glicerina (glicerolisis) para formar monoglicérido. Como se aprecia en los gráficos, este cambio de tendencia, posiblemente provocado por la reacción de glicerolisis, se ve favorecido por el aumento en el exceso de glicerina y se produce antes cuanto mayor es dicho exceso y la temperatura de reacción. Este tipo de reacción (glicerolisis) favorece el rendimiento y selectividad al producto deseado, en este caso el monoglicérido (Ferretti y col., 2012). Finalmente, se puede indicar que un cambio en la temperatura afecta menos al proceso que un cambio en la concentración de los reactivos. A partir de los datos experimentales obtenidos se propondrán posibles esquemas de reacción para, posteriormente, determinar un modelo cinético adecuado.

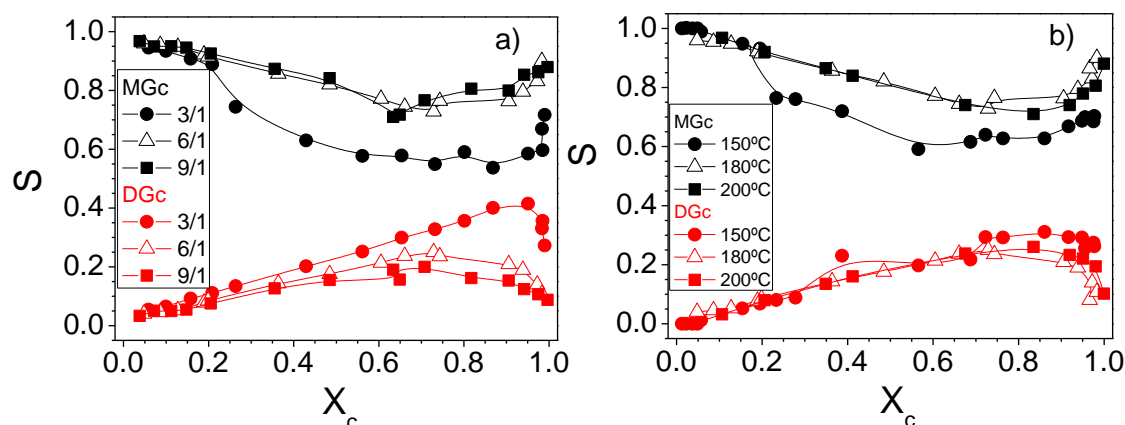


Figura 3.7. Selectividad a mono- y diglicérido de la reacción térmica de esterificación de ácido cinámico con glicerina variando C_g/C_c y T . a) $T=180^\circ\text{C}$, b) $C_g/C_c=6/1$.

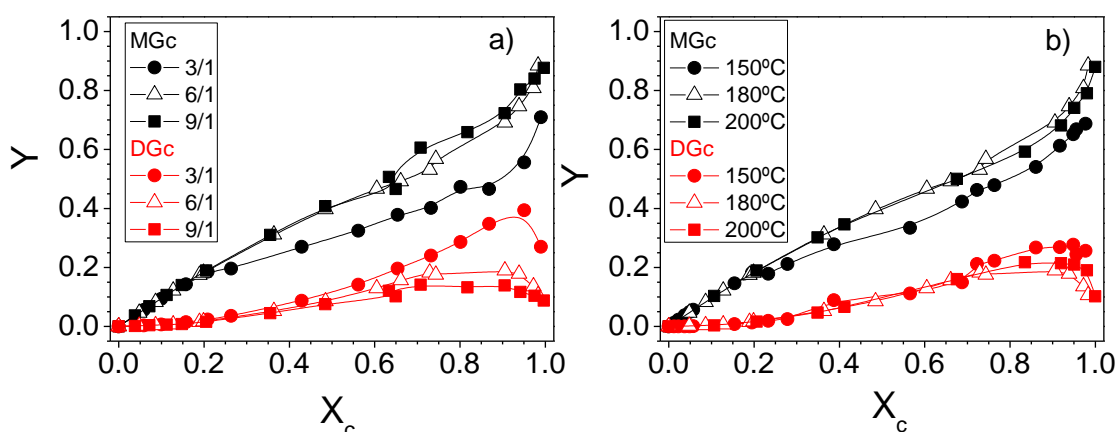


Figura 3.8. Rendimiento a mono- y diglicérido de la reacción térmica de esterificación de ácido cinámico con glicerina variando C_G/C_c y T . a) $T=180^\circ\text{C}$, b) $C_G/C_c=6/1$.

3.2.2. Determinación del Modelo Cinético

Esquemas de reacción propuestos

No existe mucha información bibliográfica acerca de la reacción de esterificación térmica de ácido cinámico y glicerina. Ronald Holser (2008) propone, para una síntesis catalítica homogénea de esterificación de glicerina y ácido cinámico, un sistema simple de tres reacciones en serie, donde el ácido cinámico reacciona con la glicerina para dar monoglicérido y este, a su vez, con una molécula de ácido para dar diglicérido; no supone la formación de triglicérido. La conversión máxima que obtiene del ácido cinámico a las 24 h de reacción es del 83%. El catalizador elegido por este autor es el ácido p-toluensulfónico (PTSA), ampliamente usado en esterificación (Holser, 2008). A partir de esta información y de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, se han propuesto distintos esquemas posibles de reacción, que quedan reflejados en la Tabla 3.9 y que son la base de los modelos cinéticos propuestos en la Tabla 3.10.

En el esquema 1, se consideran las dos reacciones de esterificación en serie propuestas en el artículo de Holser (2008). En el esquema 2, se tienen en cuenta dos reacciones de esterificación y una reacción de glicérolisis. El diglicérido se produce mediante la esterificación de monoglicérido y ácido. El monoglicérido va a producirse a través de dos vías: la esterificación de ácido y glicerina y por medio de la glicérolisis, donde el diglicérido reacciona con

glicerina para dar monoglicérido. En el tercer y último esquema (esquema 3), se consideran dos reacciones de esterificación y una reacción de glicerolisis, pero reversible. En lo único que difiere del esquema 2 es que la reacción de glicerolisis se produce en equilibrio.

En el presente trabajo, los experimentos se han realizado con exceso de glicerina para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos, al mismo tiempo que la glicerina actúa como disolvente. De esta manera, se favorece la presencia de monoglicérido, ya que, bajo estas condiciones, se tiende a formar el monoéster (Thengumpillil y col., 2002; Hermida y col., 2011). Por esta razón, los esquemas de reacción propuestos no suponen, en ningún caso, la formación de triglicéridos, basándose, además, en los datos experimentales, ya que el análisis de los distintos compuestos, hecho por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), corroboran la ausencia de triglicéridos.

Tabla 3.9. Esquemas de reacción propuestos.

Esquema	Descripción	Esquema de ecuaciones
A	Dos reacciones de esterificación en serie	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$
B	Dos reacciones de esterificación en serie y una reacción de glicerolisis	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$ $DG + G \xrightarrow{3} 2MG$
C	Dos reacciones de esterificación en serie y una reacción de glicerolisis reversible.	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$ $DG + G \xrightarrow{3} 2MG$ $2MG \xrightarrow{4} DG + G$

Tabla 3.10. Modelos cinéticos probados para ajuste de los mismos a los datos experimentales de la esterificación térmica de ácido cinámico y glicerina.

Modelo	Esquema	Ecuaciones cinéticas	Parámetros dependientes de temperatura
1	A	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_A C_{MG}$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_G$	k_1 k_2
2	B	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_A C_G + 2k_3 C_{DG} C_G - k_2 C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_A C_{MG} - k_3 C_{DG} C_G$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_3 C_{DG} C_G$	k_1 k_2 k_3
3	C	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_A C_G + 2k_3 C_{DG} C_G - k_2 C_A C_{MG} - 2k_4 C_{MG}^2$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_A C_{MG} + k_4 C_{MG}^2 - k_3 C_{DG} C_G$ $\frac{dC_G}{dt} = k_4 C_{MG}^2 - k_1 C_A C_G - k_3 C_{DG} C_G$	k_1 k_2 k_3 k_4

Ajuste a temperatura constante

En primer lugar, se ha tratado de ajustar cada modelo, expuesto en la Tabla 3.10, mediante regresión no lineal, según se ha descrito en el apartado 2.6, a los datos experimentales que se muestran en las Tablas 3.4. a 3.8. El ajuste se ha realizado experimento a experimento, a la temperatura y concentración de reactivos específica de cada uno de ellos. Para cada experimento se ha obtenido un número de constantes cinéticas (k) con su error correspondiente, en función del modelo cinético aplicado. Para determinar si el ajuste es correcto, se han tenido en cuenta los criterios físicos y estadísticos (SQR, $F_{95\%}$). El valor del parámetro SQR viene dado por la ecuación [2.4], descrita en el apartado 2.6 del presente trabajo.

Ajuste a temperatura variable

Una vez realizado el ajuste experimento a experimento, se ha procedido al ajuste, para cada modelo, teniendo en cuenta todos los experimentos (variando temperatura y concentración). Para ello y en primer lugar, se han determinado si las constantes cinéticas, cuyos valores se han calculado para todos los experimentos, siguen la ecuación de Arrhenius [3.3]. Para ello, tras una linealización de dicha ecuación, que relaciona las constantes cinéticas con la temperatura, se obtienen dos parámetros, k_0 y E_a/R . El segundo de ellos indica la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción: cuanto mayor sea en valor absoluto, mayor es la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción. Las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 muestran los valores tras la citada linealización, para cada modelo probado. Los factores preexponenciales y las energías de activación calculadas, aún con bastante error, serán el punto de partida para llevar a cabo una regresión no lineal multiparamétrica con los datos de todos los experimentos a la vez, llegando al modelo cinético final. En la Tabla 3.11, quedan reflejados los parámetros cinéticos, así como los parámetros estadísticos (SQR, $F_{95\%}$, AICc), de cada uno de los modelos probados. La definición del parámetro AICc se encuentra en el apartado 2.6. En las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se representa el análisis de residuos del ajuste de cada modelo cinético.

Observando y comparando los resultados de los ajustes, se puede concluir que el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales

es el modelo 3. Desde el punto de vista estadístico, posee un SQR menor que los otros dos modelos, la F_{95} de Fischer es la más elevada y el criterio de información de Akaike (AIC) es el más bajo. Desde el punto de vista físico, las constantes cinéticas tienen siempre valores positivos, con errores aceptables y las energías de activación se mueven en rangos de valores adecuados. Además, como puede observarse en las Figuras 3.12 y 3.14, existe una tendencia en los errores de los ajustes al ácido cinámico y al diglicérido, para los modelos 1 y 2 que no se aprecia para el caso del modelo 3. Este hecho puede indicar que la reacción de glicerolisis se produce y además es reversible, puesto que el modelo 3 se ajusta mejor a los datos experimentales. Analizando las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14, se observa que cuando la concentración de los distintos compuestos de reacción es muy pequeña, el ajuste se hace más difícil y por tanto, la diferencia entre los datos experimentales y los teóricos se agudiza, a pesar de que esto, en valor absoluto, no es significativo. El compuesto de reacción que presenta un mayor error en el ajuste es el diglicérido, ya que es el que presenta menores valores absolutos y, por ende, mayores varianzas entre los datos experimentales y los valores calculados con cada modelo. Como la técnica estadística utilizada minimiza la suma de residuos al cuadrado general y no la de los diglicéridos en concreto, tiende a disminuir más las varianzas en los datos del ácido y del monoglicérido, cuyos valores absolutos son superiores.

El modelo 3 presenta un menor error en el ajuste a los datos experimentales. En las Figuras 3.15 a la 3.23 se muestran las predicciones del modelo cinético 3 y los datos experimentales. La Tabla 3.12 muestra el modelo cinético final y sus parámetros cinéticos. Como se puede ver, incluso sin considerar pesos para los datos del diglicérido, el ajuste del modelo 3 a los mismos es excelente en la mayor parte de los casos.

$$k = k_0 \cdot e^{(-E_a / R \cdot T)} \quad [3.3]$$

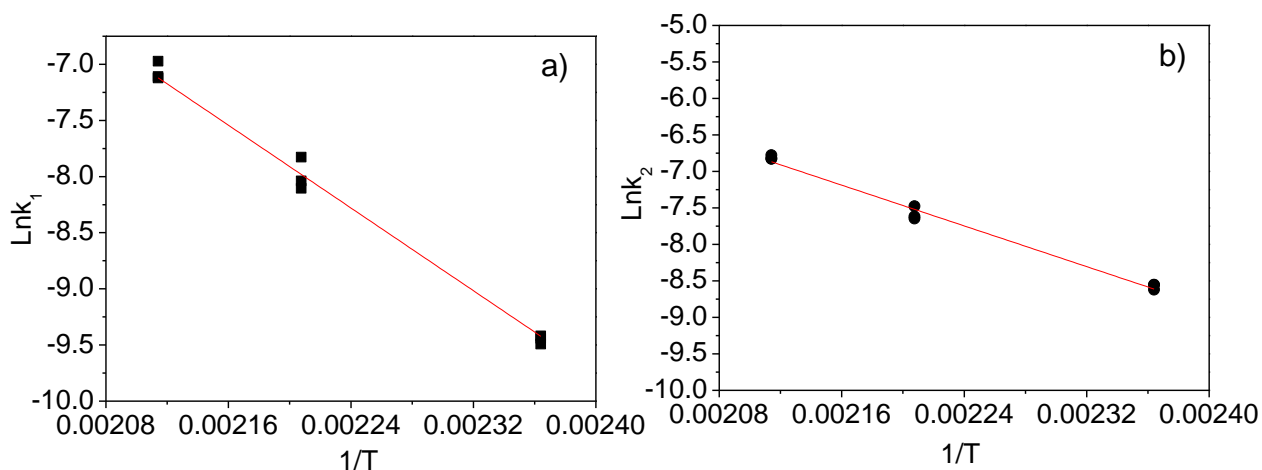


Figura 3.9. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 1. a) k_1 , b) k_2 .

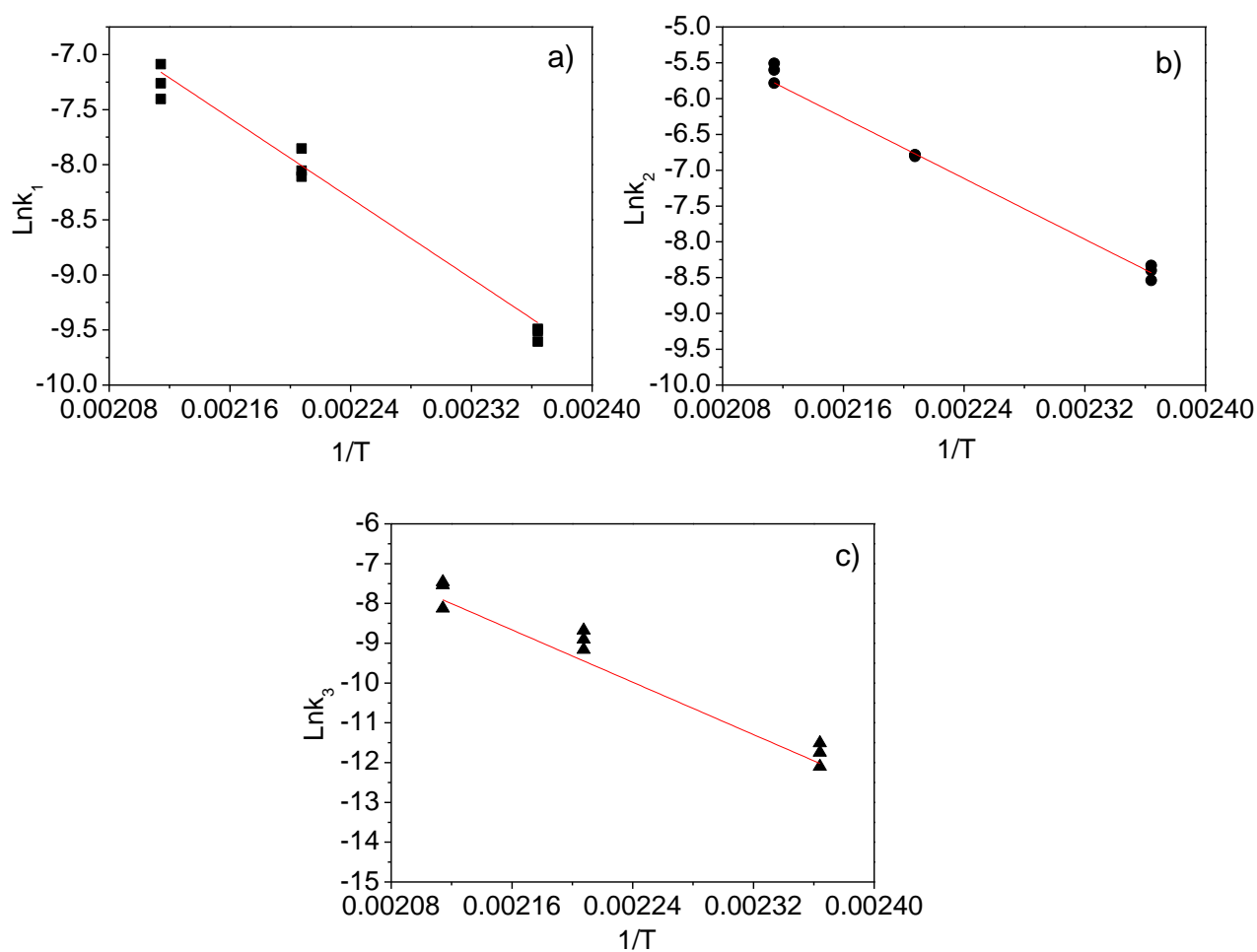


Figura 3.10. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 2. a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 .

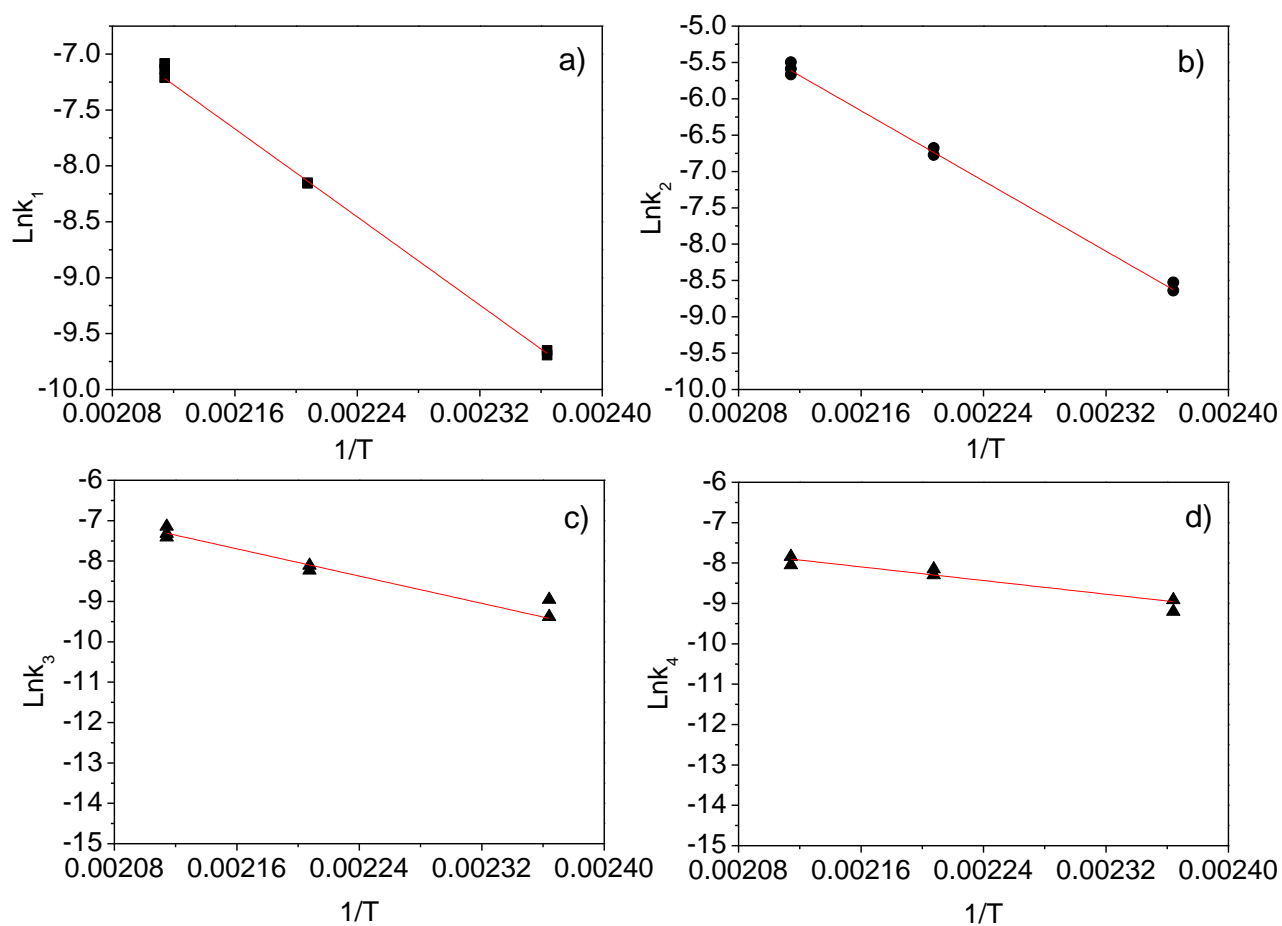


Figura 3.11. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 3.
a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 .

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos por ajuste no lineal multiparamétrico.

Modelo	Parámetros cinéticos	Valor \pm error	SRQ	F ₉₅	AIC
1	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,03 \cdot 10^4 \pm 1,40 \cdot 10^2$	4,10	$1,42 \cdot 10^4$	-610,82
	$\ln k_{10}$	$1,49 \cdot 10^1 \pm 3,07 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$5,30 \cdot 10^3 \pm 2,50 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{20}$	$4,06 \pm 5,59 \cdot 10^{-1}$			
2	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,07 \cdot 10^4 \pm 1,40 \cdot 10^2$	3,28	$1,17 \cdot 10^4$	-644,33
	$\ln k_{10}$	$1,56 \cdot 10^1 \pm 3,03 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$5,50 \cdot 10^3 \pm 3,70 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{20}$	$4,96 \pm 8,23 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_3}$	$1,40 \cdot 10^3 \pm 8,20 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{30}$	$-7,59 \pm 1,82$			
3	$(E_a/R)_{k_1}$	$9,89 \cdot 10^3 \pm 1,02 \cdot 10^2$	0,73	$2,20 \cdot 10^4$	-890,35
	$\ln k_{10}$	$1,37 \cdot 10^1 \pm 2,30 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$9,19 \cdot 10^3 \pm 3,22 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{20}$	$1,36 \cdot 10^1 \pm 7,40 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_3}$	$1,48 \cdot 10^4 \pm 5,60 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{30}$	$2,42 \cdot 10^1 \pm 1,30$			
	$(E_a/R)_{k_4}$	$2,72 \cdot 10^4 \pm 5,30 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{40}$	$4,94 \cdot 10^1 \pm 1,25 \cdot 10^1$			

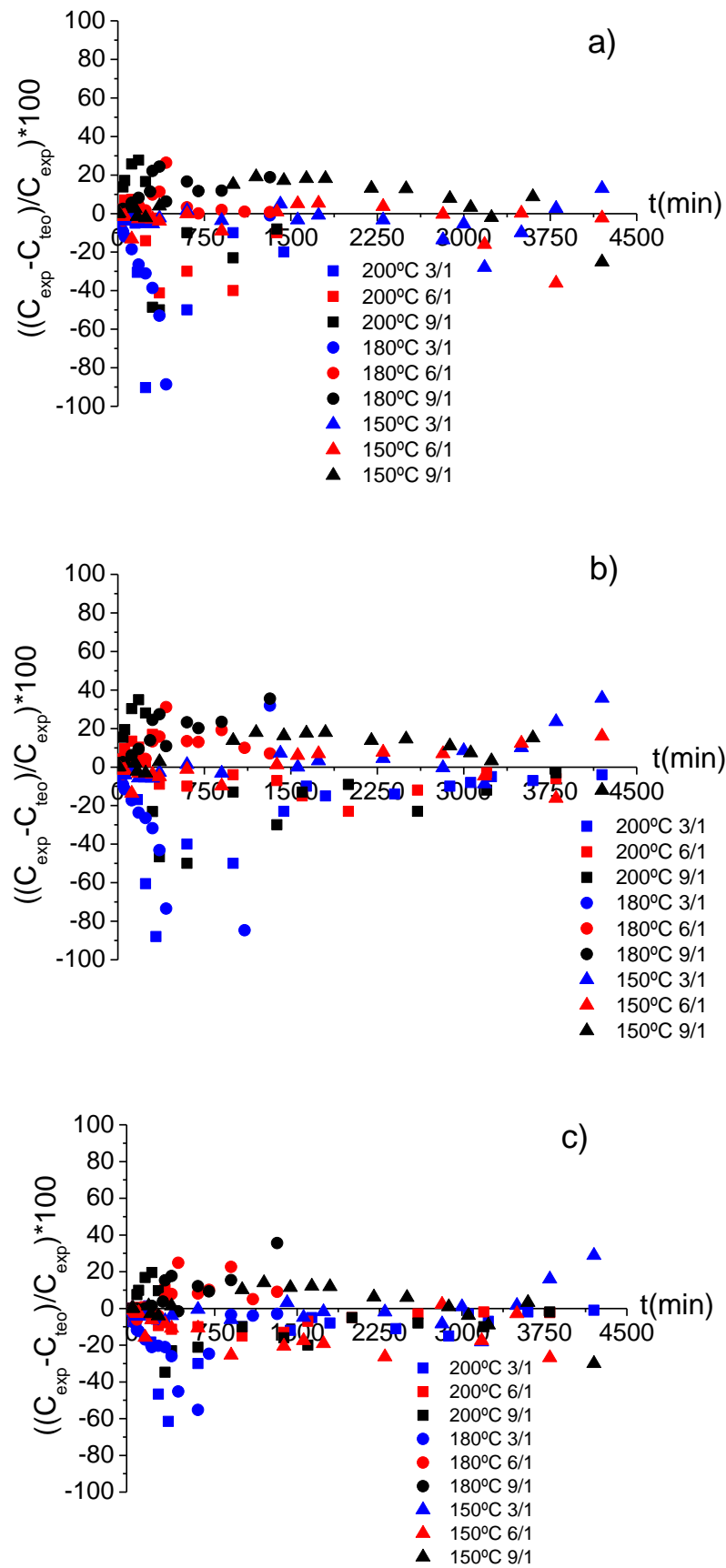


Figura 3.12. Análisis de residuos frente al tiempo para el ajuste al ácido cinámico.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

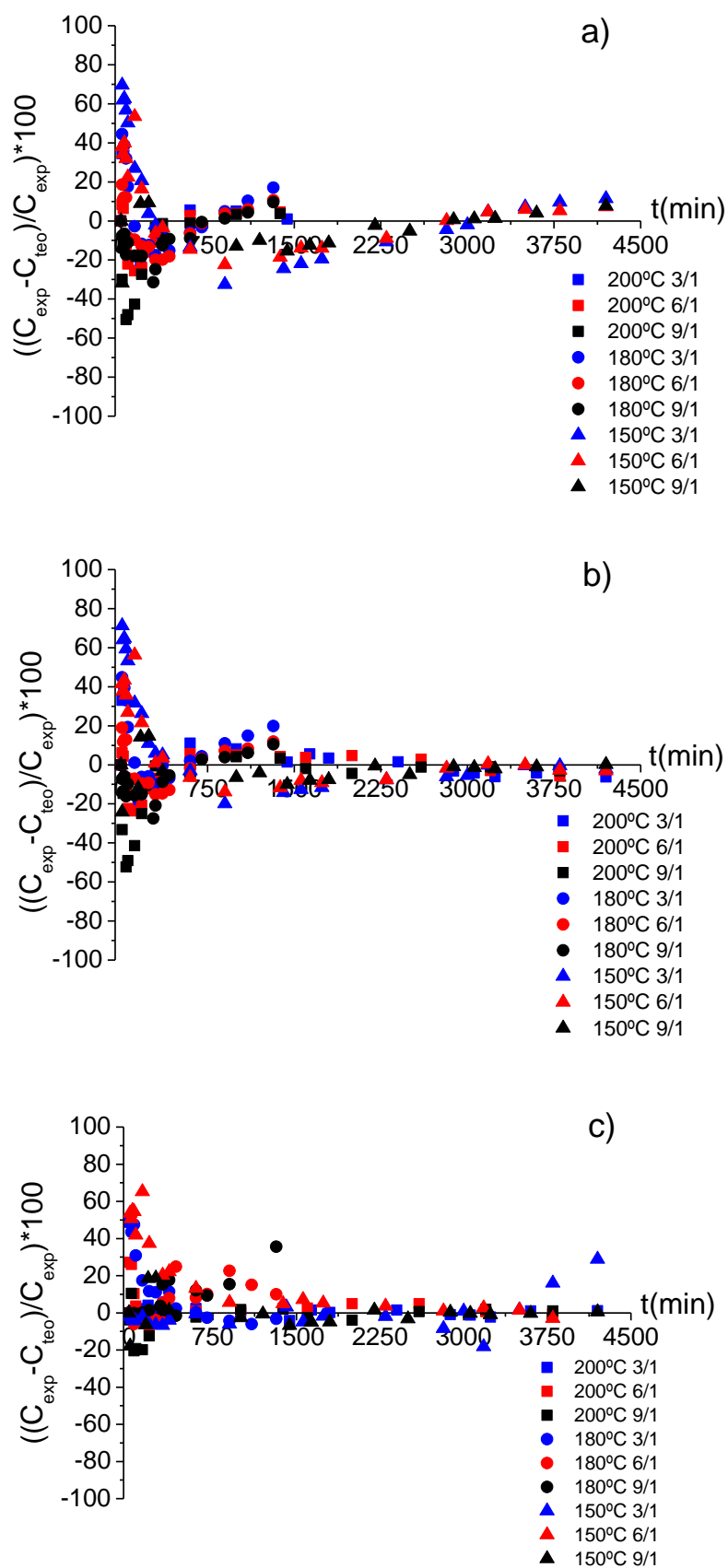


Figura 3.13. Análisis de residuos frente al tiempo para el ajuste al monoglicérido del ácido cinámico. a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

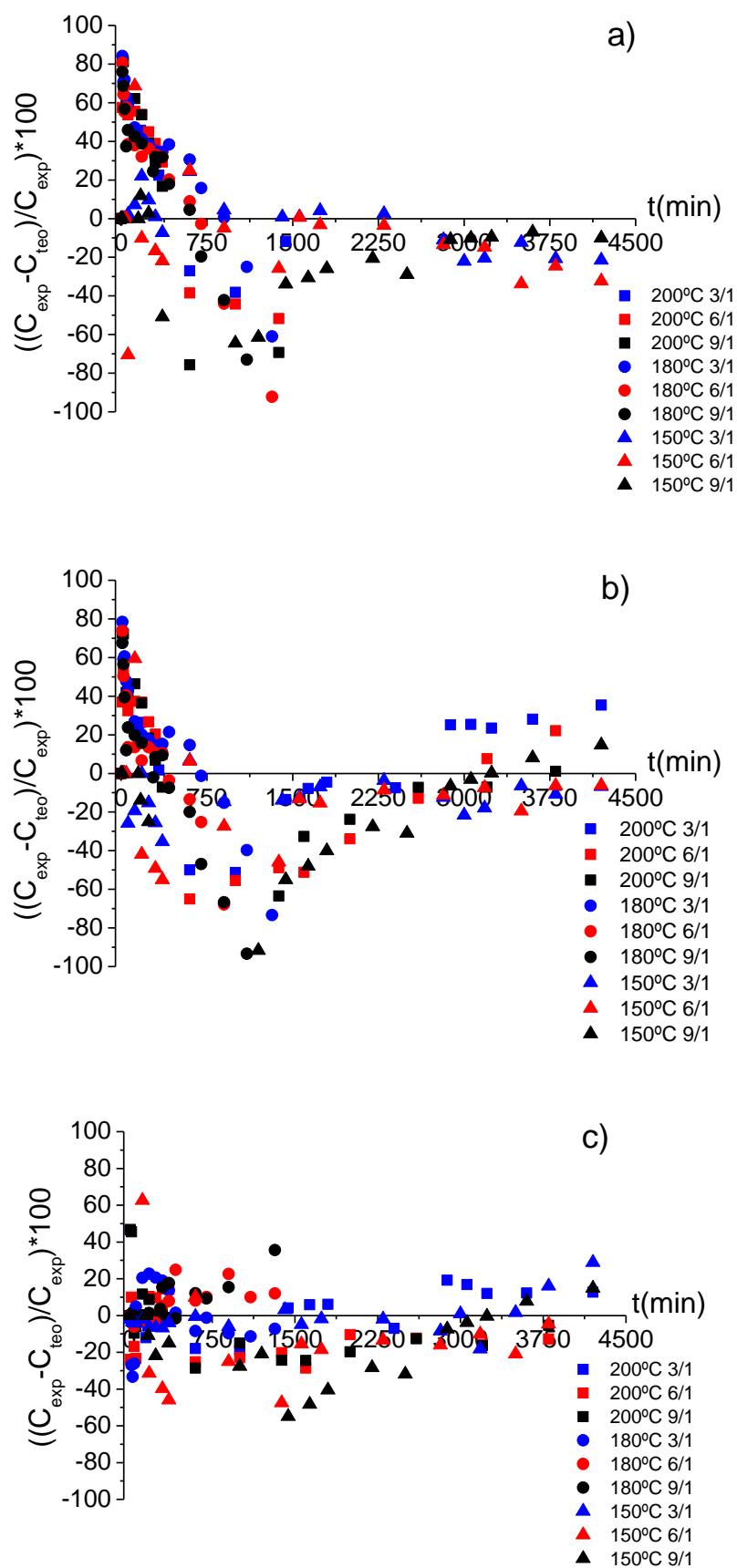


Figura 3.14. Análisis de residuos frente al tiempo para el ajuste al diglicérido del ácido cinámico. a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

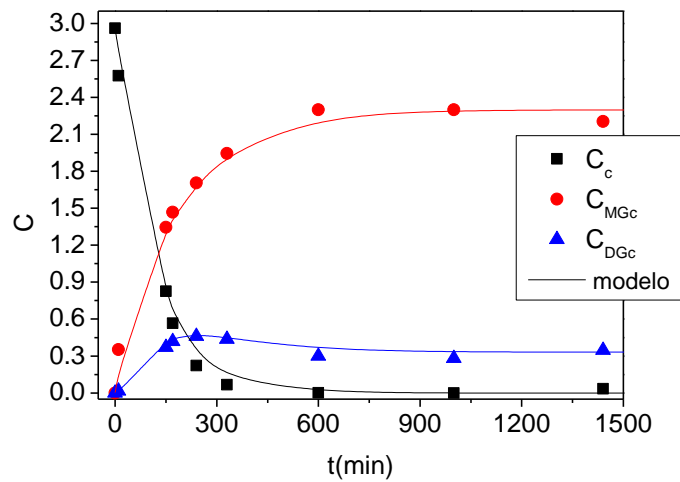


Figura 3.15. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC1 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

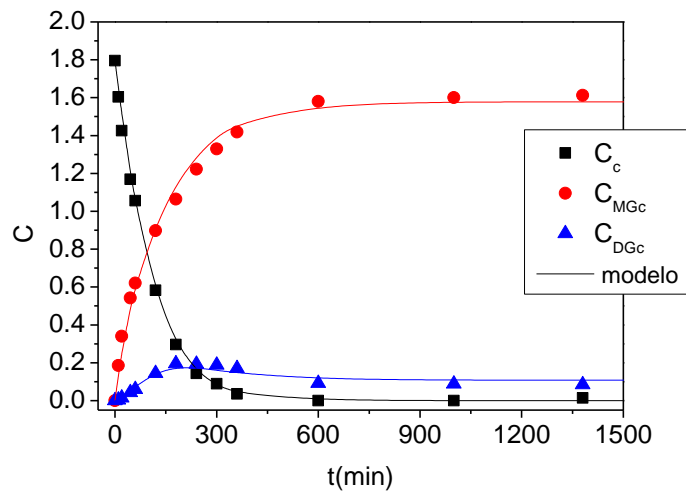


Figura 3.16. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC2 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

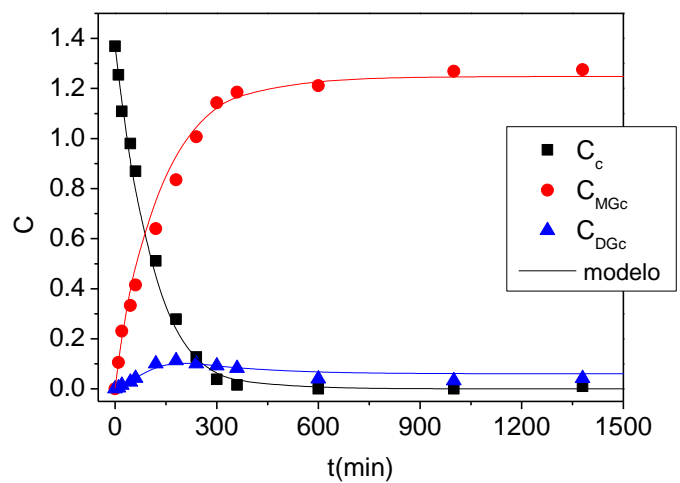


Figura 3.17. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC3 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

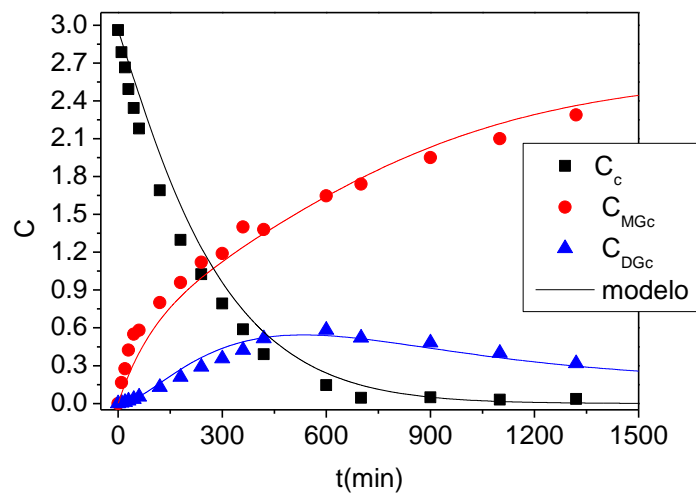


Figura 3.18. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC4 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

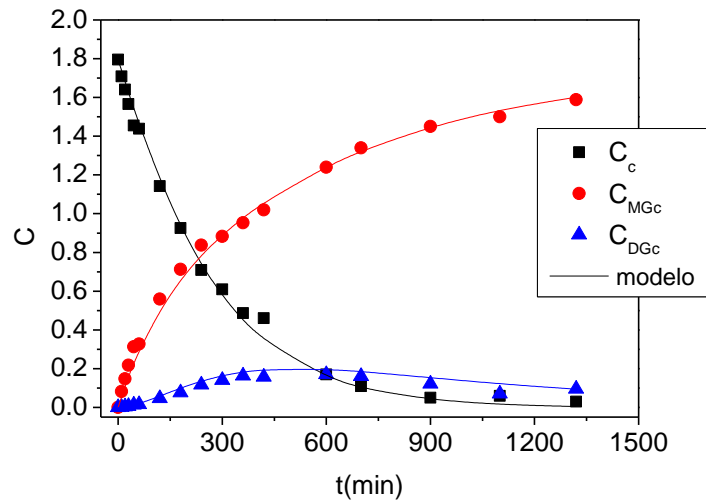


Figura 3.19. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC5 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

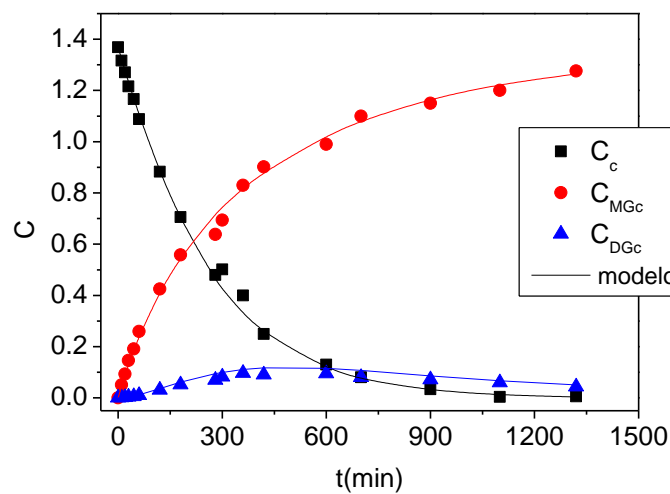


Figura 3.20. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC6 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

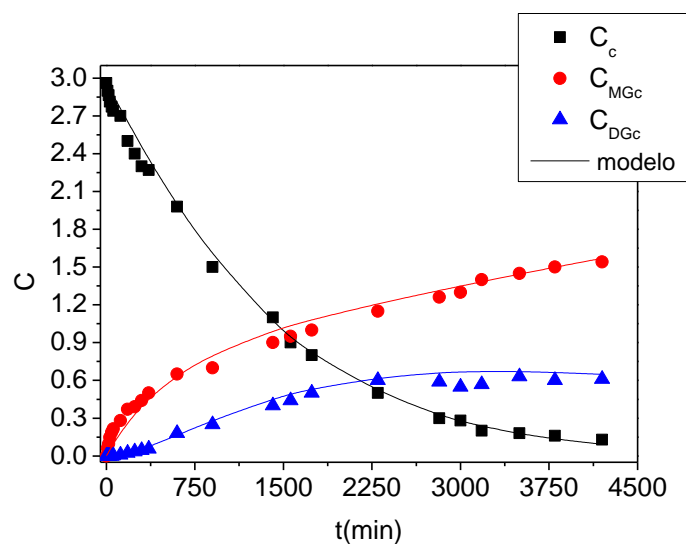


Figura 3.21. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC7 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

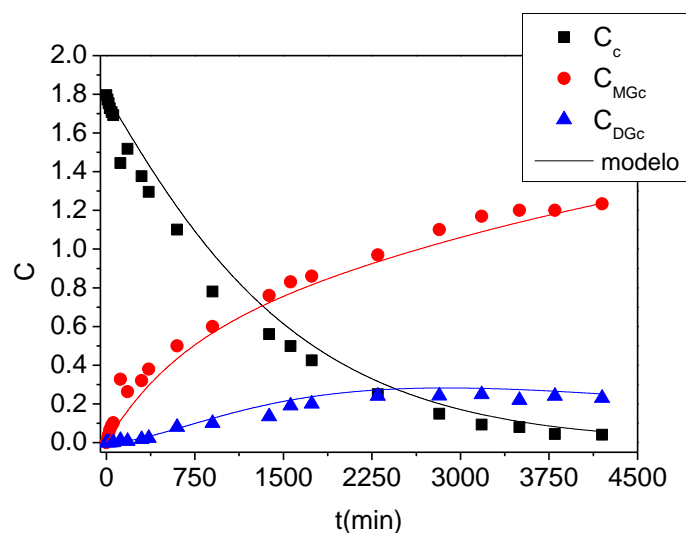


Figura 3.22. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC8 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

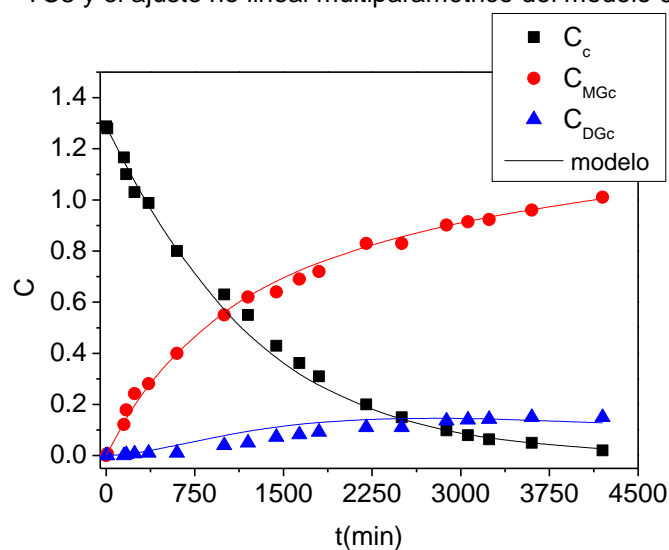


Figura 3.23. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TC9 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

Tabla 3.12. Modelo y Parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_c \cdot C_G$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_c$ $r_3 = e^{\ln k_{30} + E_{a3}/R \cdot T} \cdot C_{DG} \cdot C_G$ $r_4 = e^{\ln k_{40} + E_{a4}/R \cdot T} \cdot C_{MG}^2$		$dC_c / dt = -r_1 - r_2$ $dC_{MG} / dt = (r_1 + 2 \cdot r_3) - r_2 - 2 \cdot r_4$ $dC_{DG} / dt = (r_2 + r_4) - r_3$ $dC_G / dt = r_4 - r_1 - r_3$		
Parámetro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (K)} \pm \text{error}$	SQR	F
$k_1 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,37 \cdot 10^1 \pm 2,30 \cdot 10^{-1}$	$9,89 \cdot 10^3 \pm 1,02 \cdot 10^2$	0,73	$2,20 \cdot 10^4$
$k_2 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,36 \cdot 10^1 \pm 7,40 \cdot 10^{-1}$	$9,19 \cdot 10^3 \pm 3,22 \cdot 10^2$		
$k_3 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$2,42 \cdot 10^1 \pm 1,30$	$1,48 \cdot 10^4 \pm 5,60 \cdot 10^2$		
$k_4 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$4,94 \cdot 10^1 \pm 1,25 \cdot 10^1$	$2,72 \cdot 10^4 \pm 5,30 \cdot 10^3$		

3.3. ESTUDIO DE LA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO METOXICINÁMICO

En este punto se estudia la reacción de esterificación de glicerina y ácido metoxicinámico. Se ha llevado a cabo con el mismo procedimiento experimental utilizado en el apartado 3.2. Se ha estudiado la influencia de la concentración de los reactivos y de la temperatura en la velocidad de la reacción. Posteriormente, se han propuesto posibles esquemas de reacción y por último se ha discriminado un modelo cinético que se ajusta fielmente a los datos experimentales.

3.3.1. Resultados Experimentales

Al igual que en el apartado 3.2, se han llevado a cabo una serie de experimentos variando la concentración molar de los reactivos y la temperatura. En la Tabla 3.13 se recoge la serie de experimentos realizados para el ácido metoxicinámico. Las Tablas 3.14 a la 3.17, muestran la

concentración de los diferentes compuestos con respecto al tiempo, para cada uno de los experimentos citados en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Condiciones de operación de los experimentos. Esterificación térmica del ácido metoxicinámico. N (rpm) = 250, Q_{N_2} (L/min) = 0,2.

EXPERIMENTO	T(°C)	C_G/C_c
TM1	200	3/1
TM2	200	6/1
TM3	200	9/1
TM4	180	3/1
TM5	180	6/1
TM6	180	9/1
TM7	150	6/1
TM8	150	9/1

Tabla 3.14. Resultados de los experimentos TM1 y TM2.

EXPERIMENTO TM1 T=200°C, $C_G/C_c= 3/1$				EXPERIMENTO TM2 T=200°C, $C_G/C_c= 6/1$			
t (min)	Cm (mol/L)	C_{MCm} (mol/L)	C_{DCm} (mol/L)	t (min)	Cm (mol/L)	C_{MCm} (mol/L)	C_{DCm} (mol/L)
0	2,76	0,00	0,00	0	1,72	0,00	0,00
10	2,50	0,22	0,02	5	1,63	0,09	0,00
20	2,22	0,42	0,06	10	1,55	0,15	0,01
30	2,13	0,49	0,07	20	1,45	0,24	0,02
45	1,85	0,66	0,13	30	1,34	0,32	0,03
60	1,70	0,74	0,16	45	1,15	0,46	0,06
120	0,77	1,13	0,43	60	1,06	0,52	0,07
210	0,19	1,52	0,53	120	0,58	0,83	0,16
240	0,12	1,85	0,40	180	0,34	0,95	0,22
330	0,01	2,24	0,26	240	0,19	1,05	0,24
400	0,00	2,28	0,24	330	0,09	1,17	0,23
450	0,00	2,30	0,23	360	0,04	1,26	0,21
540	0,00	2,33	0,22	500	0,03	1,36	0,15
660	0,00	2,34	0,21	700	0,03	1,47	0,11
				900	0,03	1,50	0,10
				1100	0,03	1,52	0,09
				1380	0,03	1,53	0,08
				1560	0,01	1,54	0,08
				1680	0,00	1,53	0,09

Tabla 3.15. Resultados de los experimentos TM3 y TM4.

EXPERIMENTO TM3				EXPERIMENTO TM4			
T=200°C, $C_G/C_c = 9/1$				T=180°C, $C_G/C_c = 3/1$			
t (min)	Cm (mol/L)	C _{MCm} (mol/L)	C _{DCm} (mol/L)	t (min)	Cm (mol/L)	C _{MCm} (mol/L)	C _{DCm} (mol/L)
0	1,25	0,00	0,00	0	2,76	0,00	0,00
10	1,06	0,17	0,01	5	2,70	0,07	0,00
20	0,95	0,28	0,01	12	2,61	0,14	0,01
30	0,82	0,40	0,01	20	2,53	0,21	0,01
45	0,71	0,50	0,02	30	2,46	0,27	0,02
60	0,61	0,59	0,03	45	2,34	0,38	0,03
120	0,35	0,77	0,07	60	2,26	0,43	0,04
180	0,19	0,90	0,08	135	1,71	0,80	0,12
240	0,12	0,93	0,10	180	1,49	0,93	0,17
300	0,08	0,96	0,11	224	1,26	1,06	0,22
380	0,05	1,05	0,08	300	0,95	1,21	0,30
435	0,03	1,09	0,06	360	0,70	1,30	0,38
510	0,03	1,11	0,05	500	0,37	1,50	0,49
630	0,02	1,17	0,03	700	0,14	1,75	0,47
700	0,01	1,19	0,02	900	0,05	1,95	0,42
900	0,01	1,20	0,02	1100	0,02	2,00	0,36
1200	0,01	1,21	0,02	1320	0,00	2,06	0,35
1470	0,00	1,21	0,02	1380	0,00	2,07	0,35
1620	0,00	1,21	0,02				
1710	0,00	1,22	0,02				
1920	0,00	1,20	0,02				

Tabla 3.16. Resultados de los experimentos TM5 y TM6.

EXPERIMENTO TM5				EXPERIMENTO TM6			
T=180°C, $C_G/C_c = 6/1$				T=180°C, $C_G/C_c = 9/1$			
t (min)	Cm (mol/L)	C _{MCm} (mol/L)	C _{DCm} (mol/L)	t (min)	Cm (mol/L)	C _{MCm} (mol/L)	C _{DCm} (mol/L)
0	1,72	0,00	0,00	0	1,25	0,00	0,00
10	1,66	0,06	0,00	10	1,19	0,06	0,00
20	1,64	0,08	0,00	20	1,16	0,08	0,00
43	1,50	0,20	0,01	30	1,13	0,11	0,00
60	1,39	0,29	0,02	45	1,08	0,16	0,01
120	1,23	0,40	0,05	60	1,00	0,22	0,01
180	1,01	0,54	0,08	120	0,88	0,31	0,03
240	0,84	0,66	0,11	180	0,76	0,41	0,04
360	0,56	0,82	0,17	240	0,56	0,52	0,08
500	0,30	1,10	0,20	330	0,50	0,54	0,11
700	0,06	1,30	0,15	360	0,40	0,63	0,11
900	0,03	1,43	0,13	500	0,18	0,82	0,10
1100	0,01	1,50	0,11	700	0,10	1,00	0,08
1200	0,01	1,57	0,07	900	0,01	1,15	0,07
1350	0,01	1,57	0,07	1100	0,00	1,10	0,05
1440	0,00	1,57	0,08	1320	0,03	1,16	0,03
				1560	0,01	1,19	0,02
				1680	0,01	1,19	0,02

Tabla 3.17. Resultados de los experimentos TM7 y TM8.

EXPERIMENTO TM7 T=150°C, C _G /C _c = 6/1				EXPERIMENTO TM8 T=150°C, C _G /C _c = 9/1			
t (min)	C _m (mol/L)	C _{MCm} (mol/L)	C _{DCm} (mol/L)	t (min)	C _m (mol/L)	C _{MCm} (mol/L)	C _{DCm} (mol/L)
0	1,72	0,00	0,00	0	1,25	0,00	0,00
5	1,72	0,00	0,00	5	1,24	0,01	0,00
15	1,71	0,01	0,00	14	1,24	0,01	0,00
36	1,68	0,04	0,00	20	1,23	0,02	0,00
50	1,68	0,04	0,00	30	1,22	0,03	0,00
60	1,67	0,05	0,00	45	1,21	0,04	0,00
120	1,59	0,13	0,00	60	1,18	0,06	0,00
200	1,54	0,17	0,01	120	1,10	0,14	0,00
260	1,58	0,13	0,00	200	1,03	0,21	0,00
375	1,43	0,26	0,02	240	1,00	0,24	0,01
1380	0,73	0,69	0,15	300	0,96	0,28	0,01
1600	0,62	0,74	0,18	360	0,90	0,32	0,01
1770	0,54	0,78	0,20	420	0,86	0,35	0,02
1860	0,50	0,79	0,22	480	0,82	0,39	0,02
1980	0,46	0,80	0,24	1380	0,37	0,73	0,08
2850	0,16	0,93	0,31	1620	0,29	0,80	0,08
3000	0,13	0,98	0,30	1761	0,26	0,81	0,09
3210	0,10	0,99	0,30	1890	0,25	0,83	0,08
				2820	0,12	0,88	0,12
				3870	0,05	0,78	0,21
				3960	0,05	0,84	0,18
				4080	0,03	0,83	0,19
				5100	0,00	1,16	0,05
				5220	0,00	1,17	0,04
				5460	0,00	1,18	0,04

En las Figuras 3.24 y 3.25 se muestran la selectividad y el rendimiento a mono- y diglicérido de la reacción térmica de esterificación de ácido metoxicinámico con glicerina variando la temperatura y la relación molar de los reactivos. Ambas magnitudes son calculadas como en el apartado anterior (ecuaciones [3.1] y [3.2]). Como se puede observar, la evolución de los datos es muy similar a la obtenida para el caso del ácido cinámico (Figuras 3.7 y 3.8), siendo incluso más marcado el efecto de la glicerolisis sobre la concentración de monoglicéridos y diglicéridos (en este caso, se aprecia una conversión a monoglicérido en torno al 70-80%, frente al 90% en el caso del ácido cinámico).

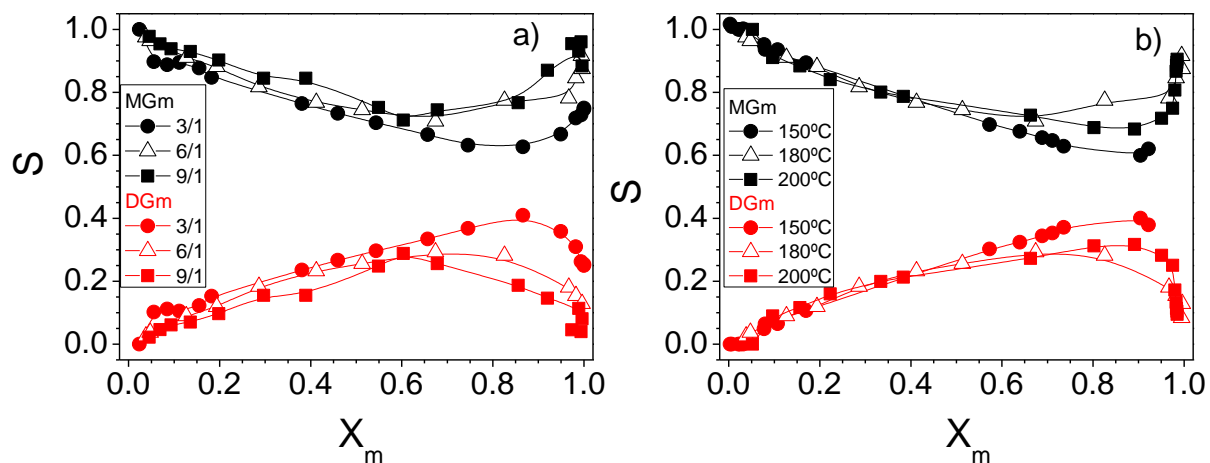


Figura 3.24. Selectividad a mono- y diglicérido de la reacción térmica de esterificación de ácido metoxicinámico con glicerina variando C_G/C_c y T . a) $T=180^\circ\text{C}$, b) $C_G/C_c=6/1$.

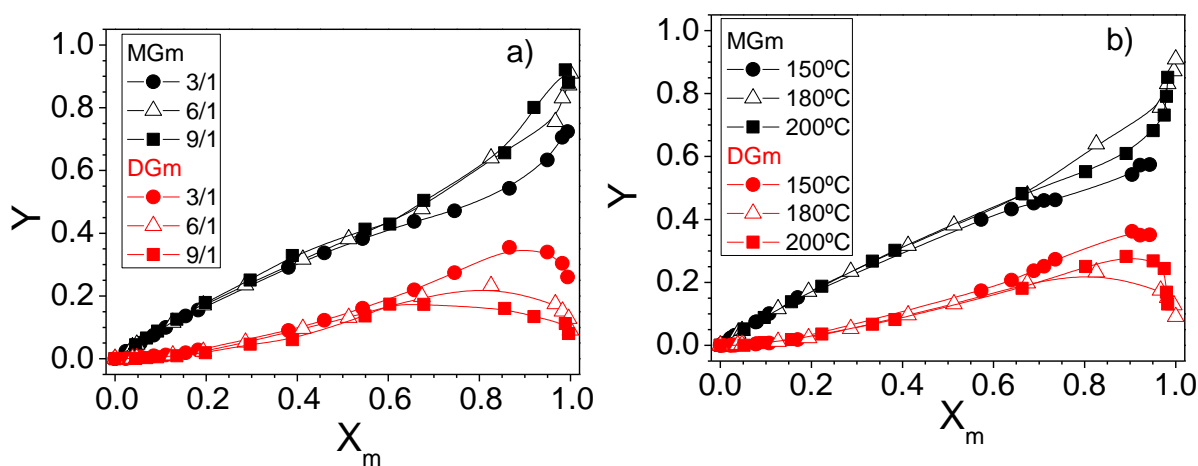


Figura 3.25. Rendimiento a mono- y diglicérido de la reacción térmica de esterificación de ácido metoxicinámico con glicerina variando C_G/C_c y T . a) $T=180^\circ\text{C}$, b) $C_G/C_c=6/1$.

3.3.2. Determinación del Modelo Cinético

En este apartado se describe la determinación de un modelo cinético que explique los datos experimentales obtenidos. Se ha seguido el mismo procedimiento que en el apartado 3.2.2. En primer lugar, se ha realizado un ajuste experimento a experimento, donde se obtienen los valores de las constantes cinéticas (k), con su error correspondiente, en función del modelo cinético aplicado. A continuación, se ha determinado si las constantes cinéticas de todos los experimentos, calculadas anteriormente, siguen la ecuación de Arrhenius [3.1]. Finalmente, se ha llevado a cabo una regresión no lineal multiparamétrica con todos los experimentos a la vez, llegando al modelo cinético final.

Esquemas de reacción propuestos

El ácido metoxicinámico es de la familia del cinámico y, por tanto, muy parecido en estructura (variando solo en un grupo metoxi, que es ligeramente extractor de carga para el anillo aromático, en posición para). Este hecho hace que, para la reacción de esterificación térmica del ácido metoxicinámico con glicerina, se propongan los mismos esquemas de reacción que los ya mencionados, para el ácido cinámico, en el apartado 3.2.2. Además, los datos experimentales obtenidos tienen una evolución similar a los de la reacción de esterificación con ácido cinámico, como se muestra en las Figuras 3.24 y 3.25. Por lo tanto, los esquemas de reacción y los modelos cinéticos propuestos quedan descritos y reflejados en las Tablas 3.9 y 3.10.

Ajuste a los datos experimentales

Las Figuras 3.26, 3.27 y 3.28 muestran la influencia de la temperatura en las constantes cinéticas calculadas, para cada modelo probado. En la Tabla 3.18, quedan reflejados los parámetros cinéticos, así como los parámetros estadísticos (SQR, $F_{95\%}$, AIC), de cada uno de los modelos probados. De nuevo, se puede concluir que el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo 3. Desde el punto de vista estadístico, posee un SQR menor que los otros dos modelos, la F_{95} de Fischer es la más elevada y el criterio de información de Akaike (AIC) es el más bajo. Desde el punto de vista físico las constantes cinéticas tienen siempre valores positivos

con errores aceptables y las energías de activación se mueven en rangos de valores adecuados. Otra vez se observa, en las Figuras 3.29 a 3.31, una tendencia en el error de los modelos 1 y 2, para el caso del ácido metoxicinámico y el diglicérido, que no se aprecia en el modelo 3. Este hecho vuelve a indicar que la reacción reversible de glicerolisis se produce y, por tanto, el modelo 3 tiene un sentido físico. Las Figuras 3.29, 3.30 y 3.31 muestran el error relativo calculado para el ajuste de los tres modelos cinéticos probados a los datos experimentales. Al igual que ocurre con la esterificación del ácido cinámico, para los tres modelos existe una tendencia en el error residual que se puede explicar con el pequeño valor absoluto de las concentraciones, aunque en términos de porcentajes se traduzca en una menor precisión. De nuevo, el compuesto que presenta un mayor error en el ajuste es el diglicérido, por las razones antes expuestas. El modelo 3 presenta un menor error en el ajuste a los datos experimentales. El modelo cinético final queda reflejado en la Tabla 3.19. Las Figuras 3.32 a la 3.39 muestran el ajuste del modelo cinético 3 a los datos experimentales presentados en las Tablas 3.14 a la 3.17.

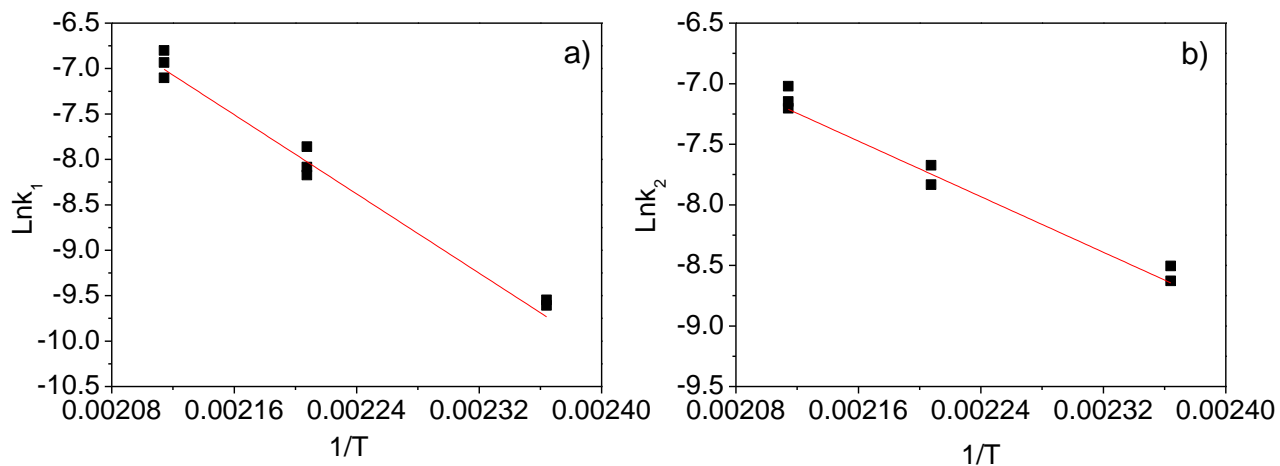


Figura 3.26. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 1. a) k_1 , b) k_2

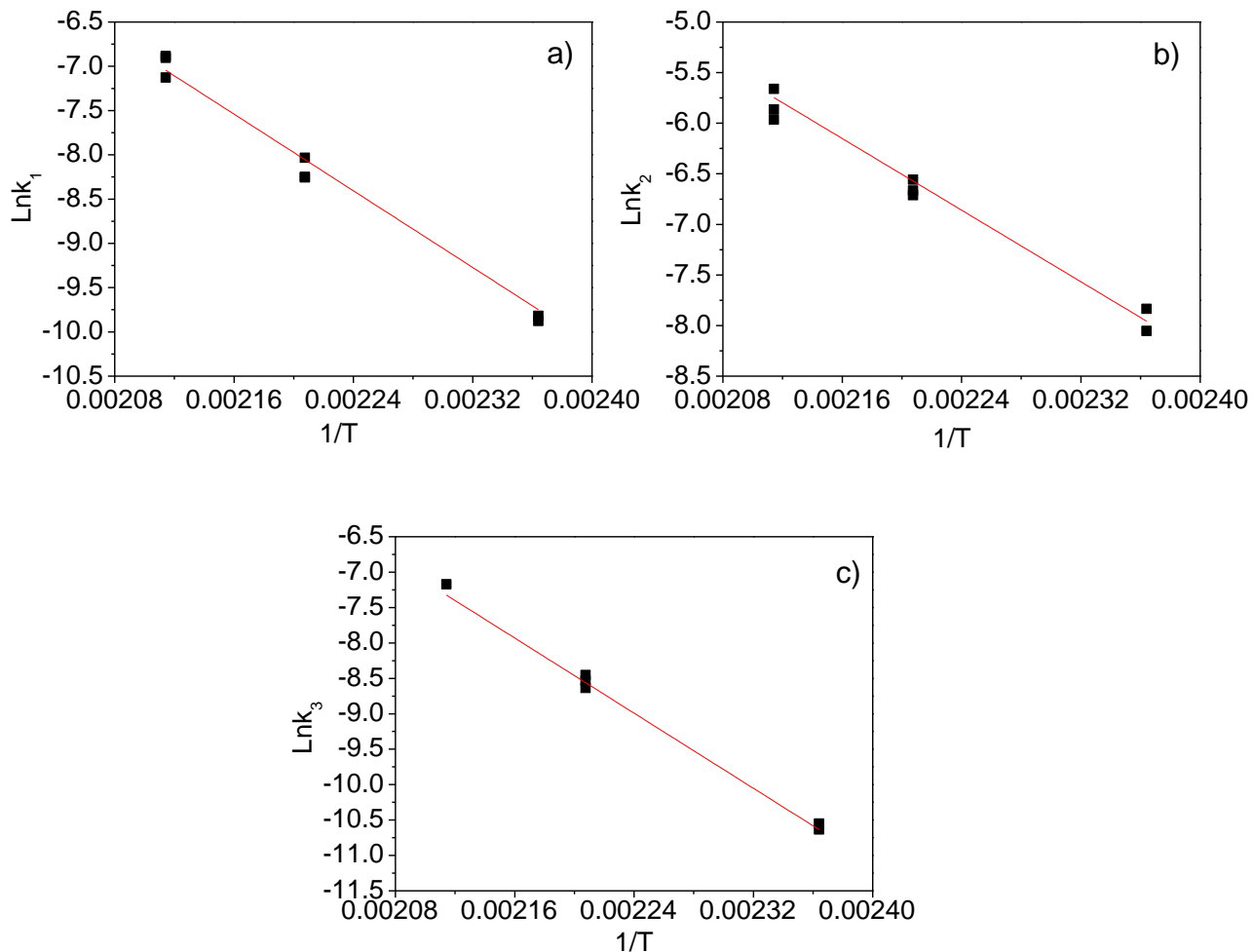


Figura 3.27. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 2. a) k_1 , b) k_2 c) k_3 .

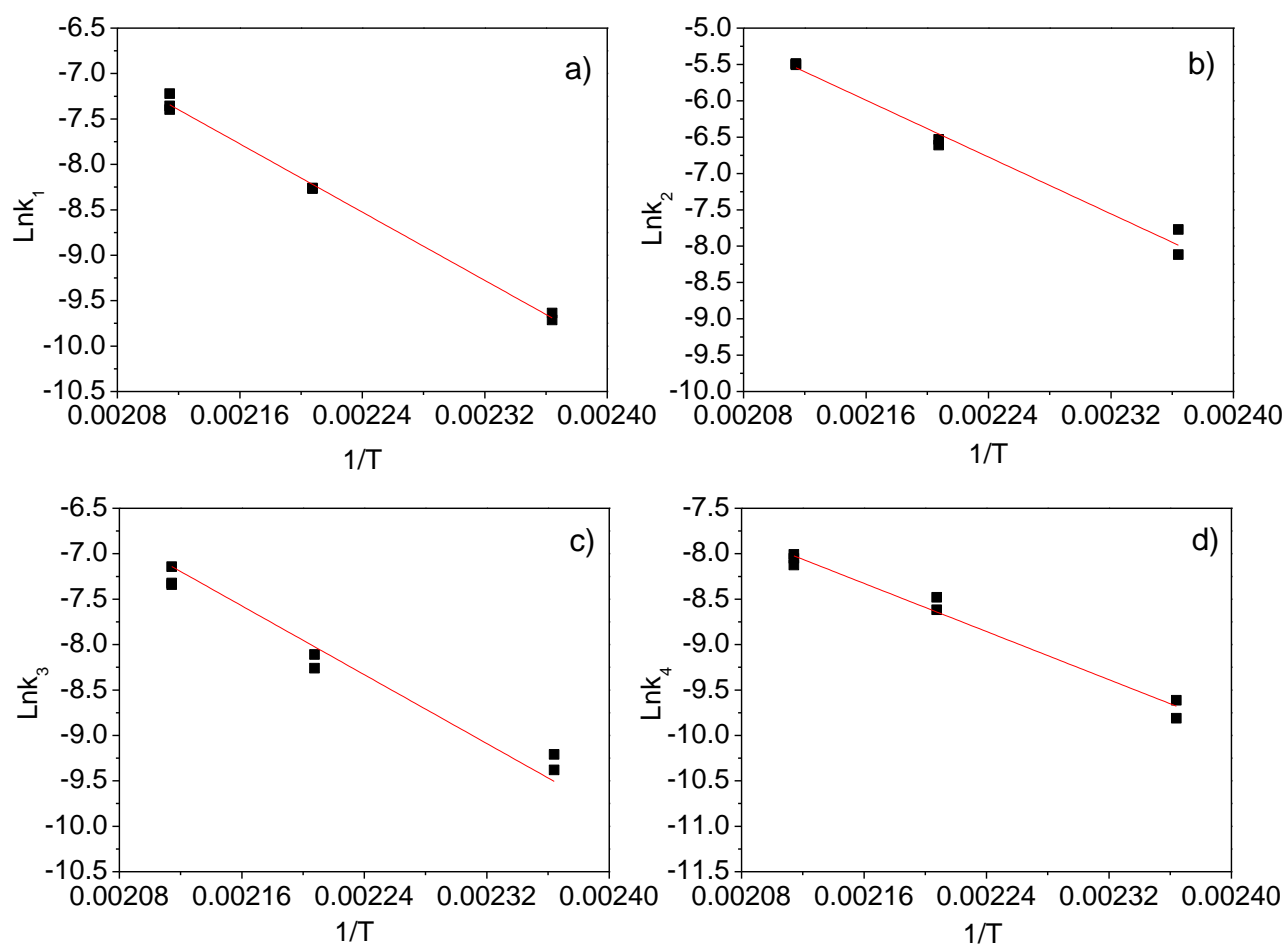


Figura 3.28. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 3.
a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 .

Tabla 3.18. Parámetros cinéticos por ajuste no lineal multiparamétrico.

Modelo	Parámetros cinéticos	Valor \pm error	SRQ	F ₉₅	AIC
1	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,20 \cdot 10^4 \pm 2,80 \cdot 10^2$	4,74	$1,17 \cdot 10^3$	-537,04
	$\ln k_{10}$	$1,88 \cdot 10^1 \pm 6,60 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$7,70 \cdot 10^3 \pm 7,30 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{20}$	$9,30 \pm 1,71$			
2	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,16 \cdot 10^4 \pm 1,80 \cdot 10^2$	2,60	$2,90 \cdot 10^3$	-626,72
	$\ln k_{10}$	$1,77 \cdot 10^1 \pm 4,10 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$8,30 \cdot 10^3 \pm 5,90 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{20}$	$1,18 \cdot 10^1 \pm 1,40$			
	$(E_a/R)_{k_3}$	$1,12 \cdot 10^4 \pm 5,10 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{30}$	$1,63 \cdot 10^1 \pm 1,21$			
3	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,15 \cdot 10^4 \pm 2,68 \cdot 10^2$	2,23	$3,00 \cdot 10^3$	-646,66
	$\ln k_{10}$	$1,73 \cdot 10^1 \pm 6,00 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$9,60 \cdot 10^3 \pm 5,91 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{20}$	$1,48 \cdot 10^1 \pm 1,39$			
	$(E_a/R)_{k_3}$	$1,40 \cdot 10^4 \pm 7,66 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{30}$	$2,28 \cdot 10^1 \pm 1,80$			
	$(E_a/R)_{k_4}$	$2,23 \cdot 10^4 \pm 5,82 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{40}$	$3,89 \cdot 10^1 \pm 1,38 \cdot 10^1$			

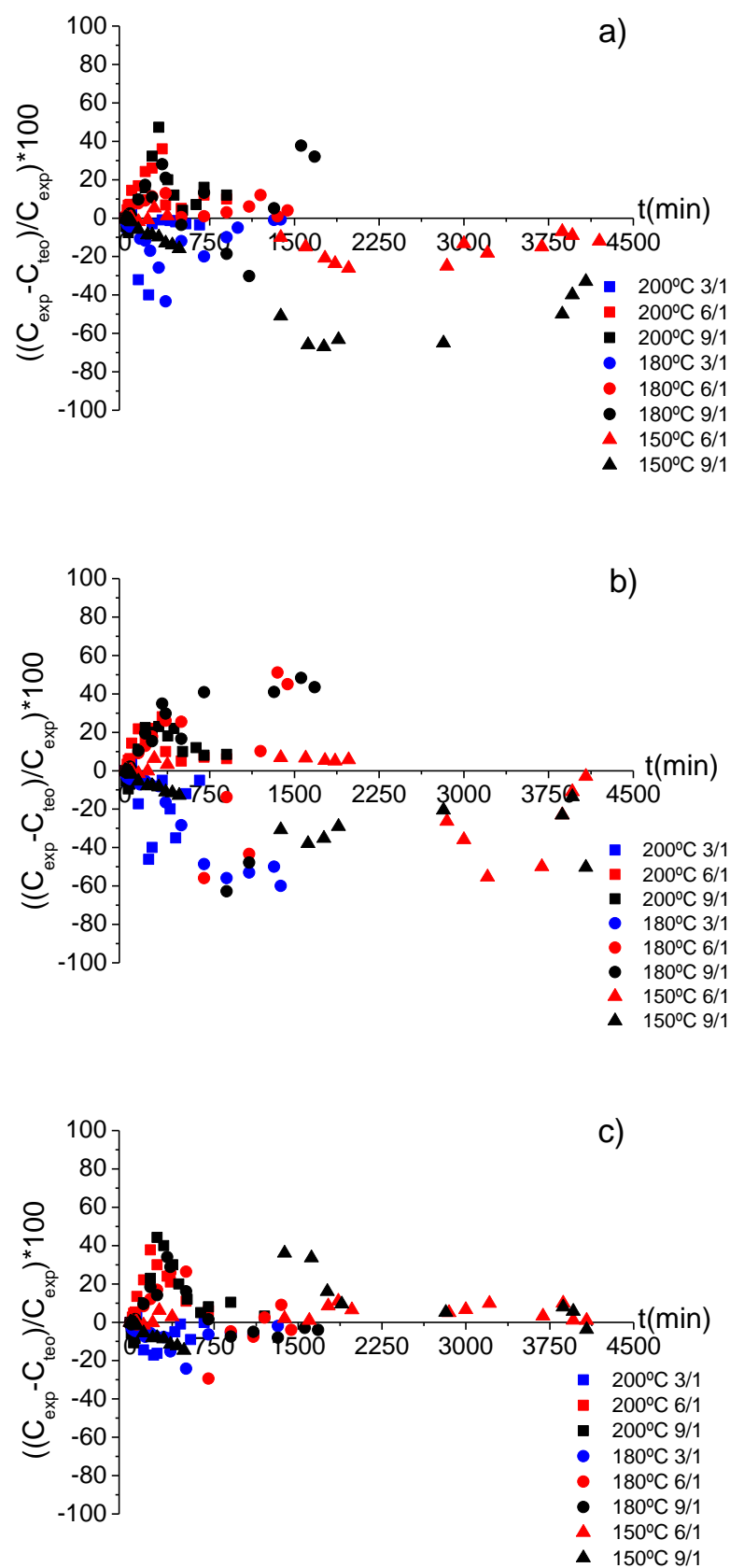


Figura 3.29. Análisis de residuos frente al tiempo para el ajuste al ácido metoxicinámico.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

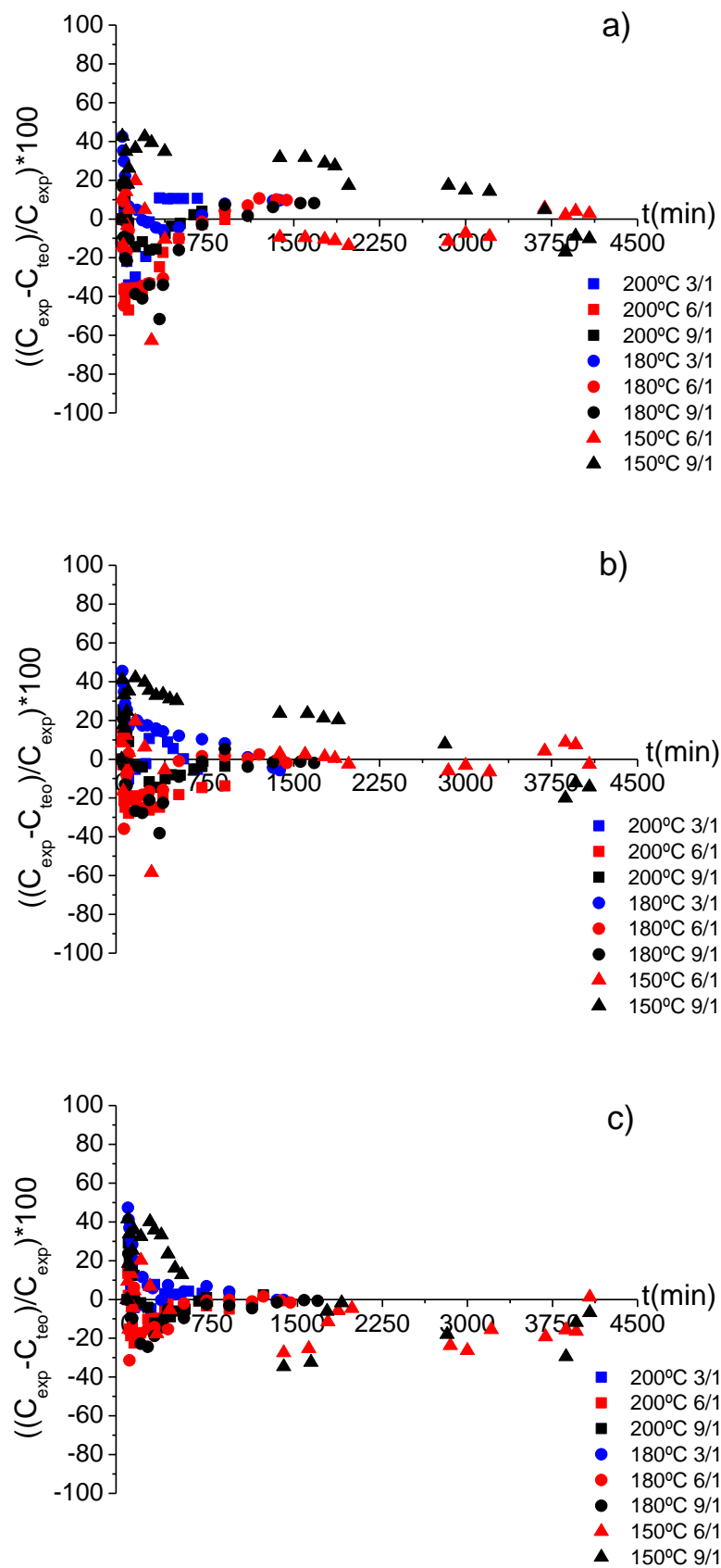


Figura 3.30. Análisis de residuos frente al tiempo para el ajuste al monoglicérido.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

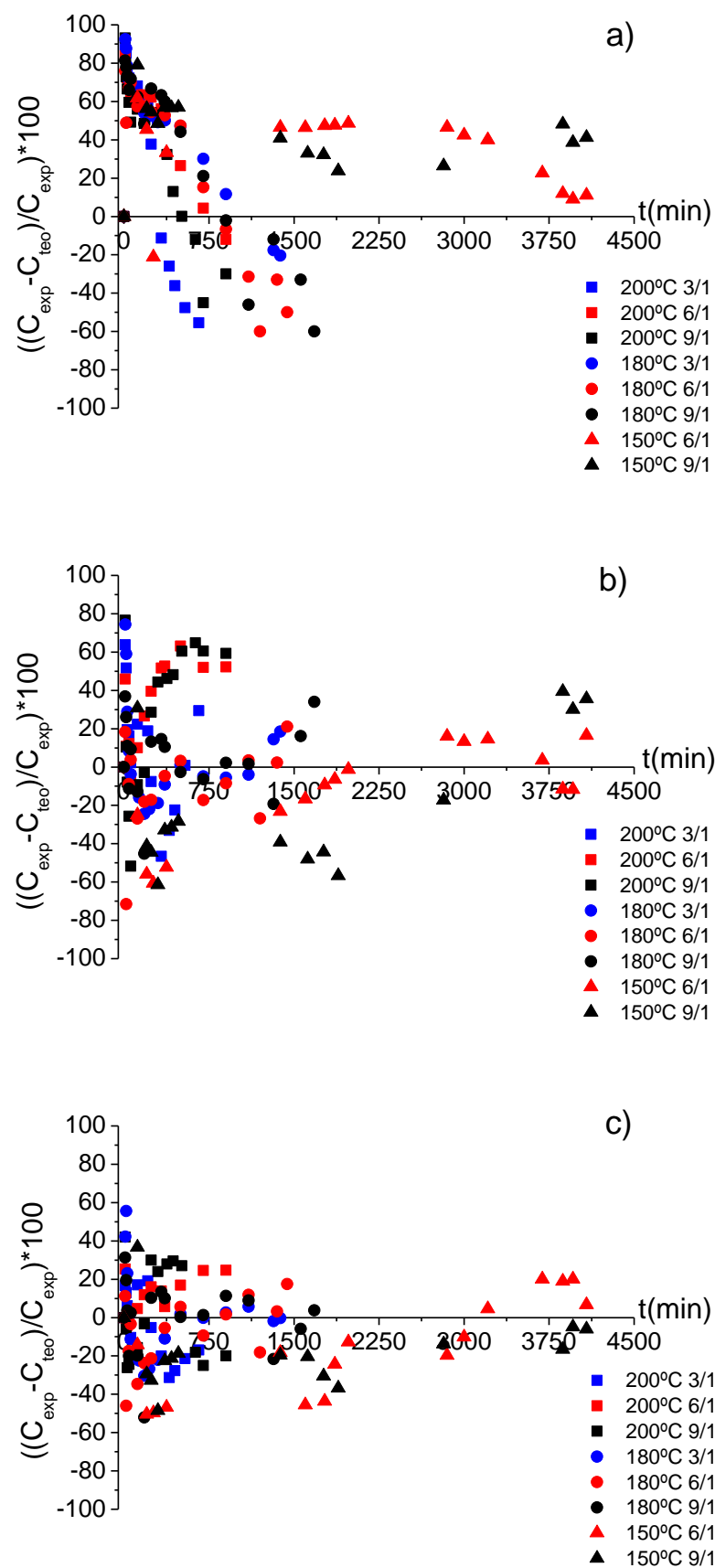


Figura 3.31. Análisis de residuos frente al tiempo para el ajuste al diglicérido.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3

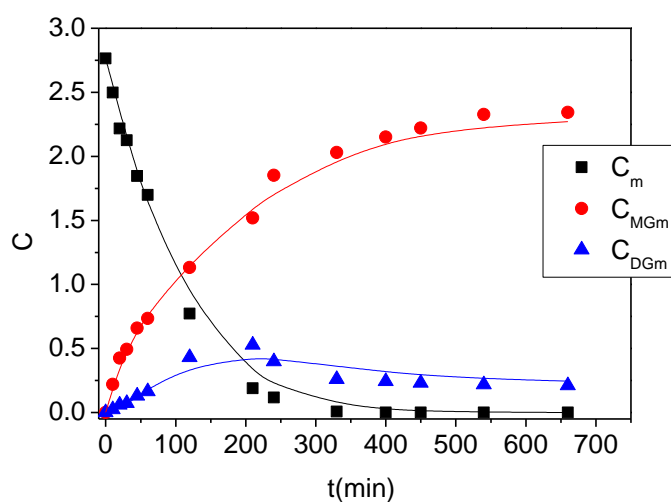


Figura 3.32. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM1 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

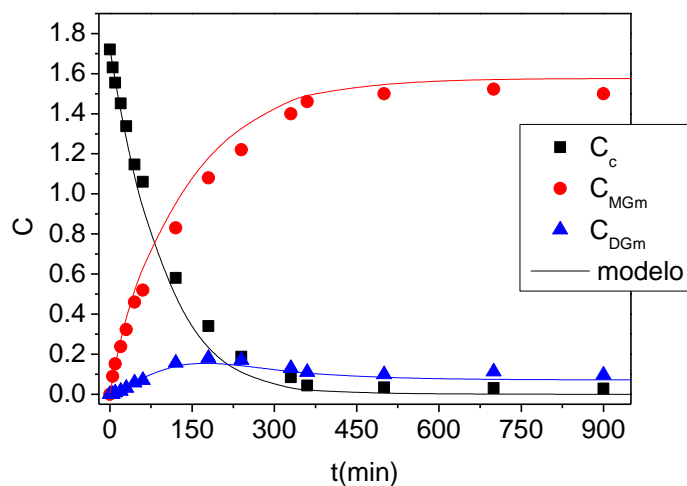


Figura 3.33. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM2 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

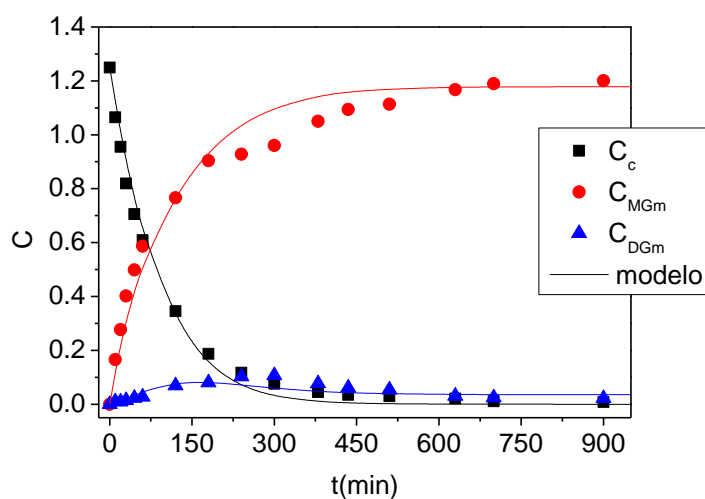


Figura 3.34. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM3 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

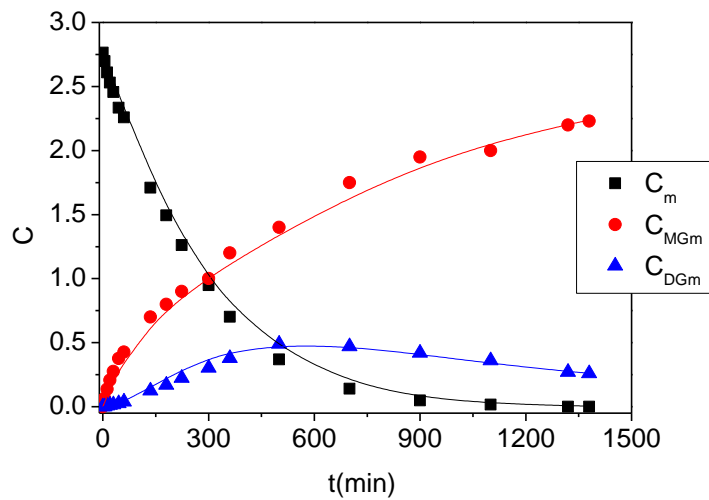


Figura 3.35. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM4 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

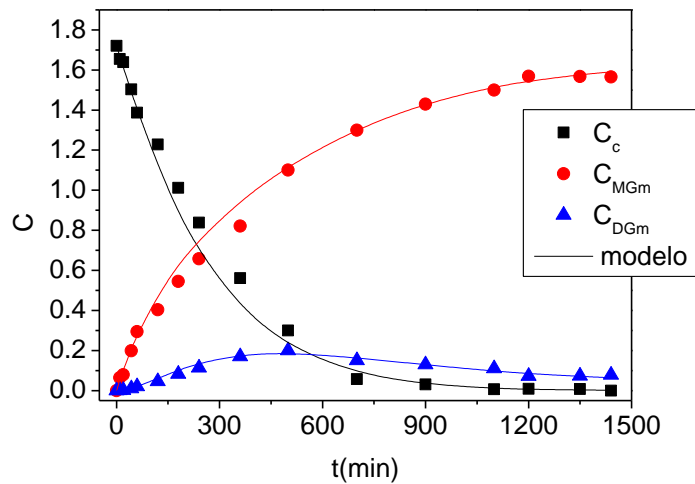


Figura 3.36. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM5 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

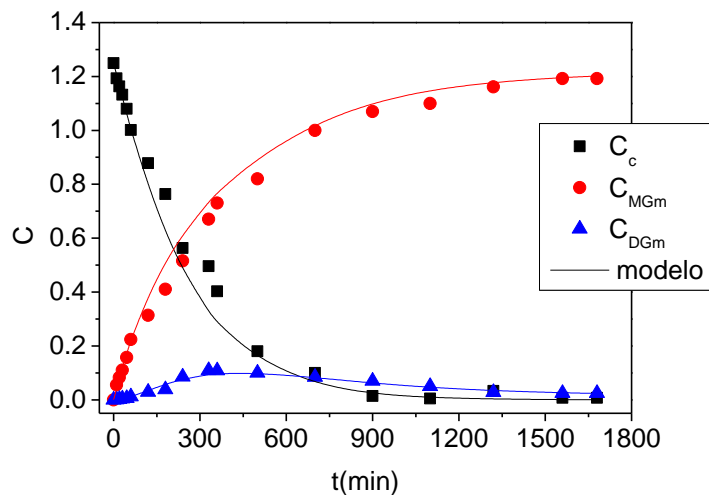


Figura 3.37. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM6 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

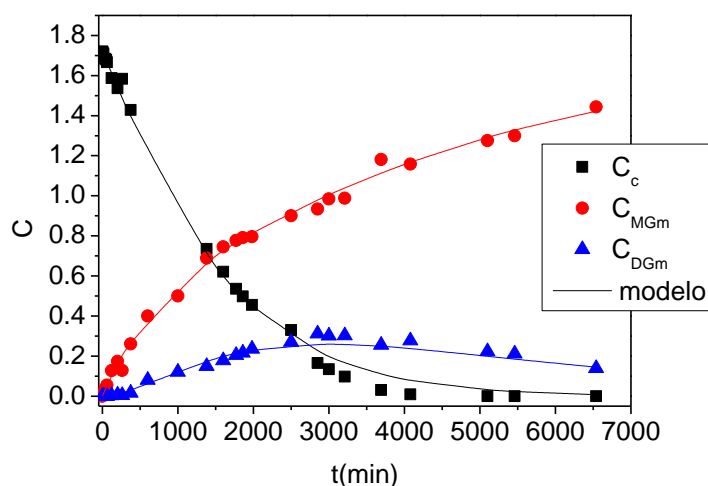


Figura 3.38. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM7 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

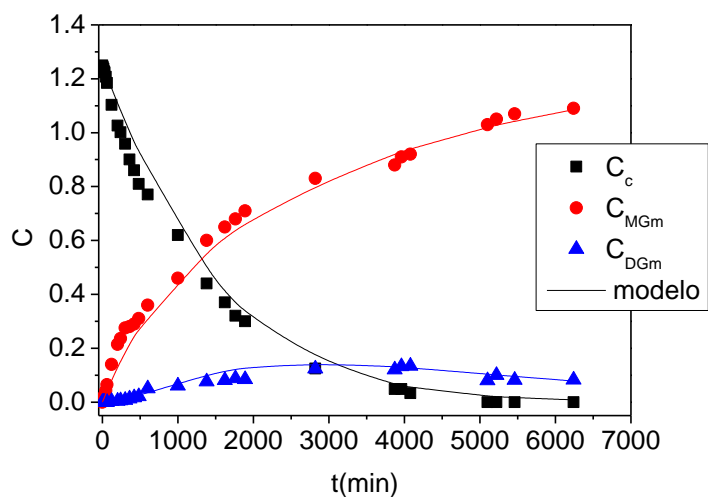


Figura 3.39. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento TM8 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3.

Tabla 3.19. Modelo y Parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_c \cdot C_G$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_c$ $r_3 = e^{\ln k_{30} + E_{a3}/R \cdot T} \cdot C_{DG} \cdot C_G$ $r_4 = e^{\ln k_{40} + E_{a4}/R \cdot T} \cdot C_{MG}^2$		$\frac{dC_c}{dt} = -r_1 - r_2$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = (r_1 + 2 \cdot r_3) - r_2 - 2 \cdot r_4$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = (r_2 + r_4) - r_3$ $\frac{dC_G}{dt} = r_4 - r_1 - r_3$		
Parametro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (k)} \pm \text{error}$	SQR	F
$k_1 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,73 \cdot 10^1 \pm 6,00 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^4 \pm 2,68 \cdot 10^2$	2,23	$3,00 \cdot 10^3$
$k_2 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,48 \cdot 10^1 \pm 1,39$	$9,60 \cdot 10^3 \pm 5,91 \cdot 10^2$		
$k_3 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$2,28 \cdot 10^1 \pm 1,80$	$1,40 \cdot 10^4 \pm 7,66 \cdot 10^2$		
$k_4 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$3,89 \cdot 10^1 \pm 1,38 \cdot 10^1$	$2,23 \cdot 10^4 \pm 5,82 \cdot 10^3$		

3.4. DISCUSION Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Se ha determinado el mejor modelo cinético para la reacción de esterificación térmica del ácido cinámico y del ácido metoxicinámico con glicerina. El mismo esquema de reacción es aplicable a ambos procesos y también similares ecuaciones cinéticas para cada una de las tres reacciones que lo forman. En las Tablas 3.20 y 3.21 se recogen las constantes cinéticas, para cada temperatura y modelo para ambos procesos. Dichas constantes han sido calculadas a partir de la ecuación [3.3] y los valores del factor preexponencial y el parámetro E_a/R , estimados mediante el ajuste multiparamétrico. En la Tabla 3.22 se recogen los valores del parámetro E_a/R para cada constante cinética, tanto del ácido cinámico como del ácido metoxicinámico. Como se observa en las Tablas 3.20, 3.21 y 3.22, los valores de todos los parámetros cinéticos son muy parecidos. Se pretende analizar si dichas diferencias son un motivo para afirmar que los modelos no son exactamente iguales o, por el contrario, concluir que para ambas esterificaciones se puede aplicar el mismo modelo cinético. Para ello, se ha representado el logaritmo neperiano de las constantes cinéticas frente a la inversa de la temperatura, como se muestra en la Figura 3.40. Se observa que, a pesar de ser muy similares, de acuerdo al método estadístico aplicado para el cálculo de las mismas, no se pueden considerar iguales. Sin embargo, el error experimental (mayor que el 5%) y las combinaciones de los parámetros, realizadas en el ajuste no lineal multiparamétrico, pueden llegar a producir las diferencias que se observan entre las constantes cinéticas de ambos ácidos. En las Figuras 3.41 a 3.48 se compara la evolución de la concentración de ácido cinámico y la de metoxicinámico con respecto al tiempo de reacción, para distintas temperaturas y relaciones molares glicerina/ácido estudiadas. Como se puede observar, la evolución es muy similar para ambos ácidos, independientemente de las condiciones de operación.

Considerando todo lo expuesto, se puede concluir que las esterificaciones de glicerina con ácido cinámico y metoxicinámico llevan a datos experimentales que podrían utilizarse para ajustar el mismo modelo cinético.

De manera general, observando los valores de las constantes cinéticas y el valor del parámetro E_a/R mostrados en las Tablas 3.20 y 3.21 y 3.22, se

puede decir que la velocidad de formación del diglicérido, a partir de dos moléculas de monoglicérido, es menor que el resto de velocidades y que dicha reacción se produce con mayor dificultad, además de influirle mucho la temperatura. Igualmente, la constante cinética k_3 correspondiente a la reacción de formación del monoglicérido a partir de diglicérido y glicerina es baja. Aun así, esta reacción contribuye a obtener un mayor rendimiento del producto deseado. Se puede observar que la formación del diglicérido a partir del monoglicérido y del ácido se produce a una mayor velocidad que el resto de reacciones pero la reacción no está tan influenciada por la temperatura como las demás.

Tabla 3.20. Constantes cinéticas modelo 3. Esterificación térmica del ácido cinámico con glicerina.

Constantes	T=150°C	T=180°C	T=200°C
k_1	$6,25 \cdot 10^{-5} \pm 6,96 \cdot 10^{-7}$	$2,94 \cdot 10^{-4} \pm 1,42 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-4} \pm 1,06 \cdot 10^{-5}$
k_2	$3,27 \cdot 10^{-4} \pm 6,94 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-3} \pm 4,02 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-3} \pm 1,93 \cdot 10^{-4}$
k_3	$2,06 \cdot 10^{-5} \pm 4,92 \cdot 10^{-7}$	$2,09 \cdot 10^{-4} \pm 1,33 \cdot 10^{-5}$	$8,34 \cdot 10^{-4} \pm 9,70 \cdot 10^{-5}$
k_4	$3,37 \cdot 10^{-7} \pm 9,97 \cdot 10^{-9}$	$2,38 \cdot 10^{-5} \pm 1,43 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-4} \pm 3,12 \cdot 10^{-5}$

Tabla 3.21. Constantes cinéticas modelo 3. Esterificación térmica del ácido metoxicinámico con glicerina.

Constantes	T=150°C	T=180°C	T=200°C
k_1	$5,08 \cdot 10^{-05} \pm 1,73 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-04} \pm 2,59 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-04} \pm 3,06 \cdot 10^{-5}$
k_2	$3,72 \cdot 10^{-04} \pm 2,67 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-03} \pm 1,49 \cdot 10^{-4}$	$4,10 \cdot 10^{-03} \pm 6,19 \cdot 10^{-4}$
k_3	$3,37 \cdot 10^{-05} \pm 3,69 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-04} \pm 3,48 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-03} \pm 2,20 \cdot 10^{-4}$
k_4	$9,97 \cdot 10^{-07} \pm 4,10 \cdot 10^{-8}$	$3,27 \cdot 10^{-05} \pm 3,64 \cdot 10^{-6}$	$2,62 \cdot 10^{-04} \pm 5,44 \cdot 10^{-5}$

Tabla 3.22. Parámetro E_a/R , para cada constante, del modelo 3. Esterificación térmica del ácido cinámico y metoxicinámico con glicerina.

Constantes	Ácido cinámico	Ácido metoxicinámico
	E_a/R (K)	E_a/R (K)
k_1	$9,89 \cdot 10^3 \pm 1,02 \cdot 10^2$	$1,15 \cdot 10^4 \pm 2,68 \cdot 10^2$
k_2	$9,19 \cdot 10^3 \pm 3,20 \cdot 10^2$	$9,60 \cdot 10^3 \pm 5,91 \cdot 10^2$
k_3	$1,48 \cdot 10^4 \pm 5,60 \cdot 10^2$	$1,40 \cdot 10^4 \pm 7,66 \cdot 10^2$
k_4	$2,72 \cdot 10^4 \pm 5,50 \cdot 10^3$	$2,23 \cdot 10^4 \pm 5,82 \cdot 10^3$

El modelo cinético final propuesto, formado por ecuaciones de orden 2, (para ambos ácidos), describe dos reacciones de esterificación en serie y una reacción de glicerolisis reversible para explicar los datos experimentales obtenidos. En bibliografía, no se ha encontrado ningún esquema de reacción, para una esterificación térmica, que contemple una glicerolisis, por lo que se hace difícil comparar los resultados obtenidos con datos de otros autores. Tampoco se han encontrado, en bibliografía, muchos datos cinéticos sobre esterificaciones térmicas en general. Como ya se ha comentado anteriormente, Feuge et al. (1945) realizaron una serie de reacciones térmicas de glicerina con ácidos grasos del aceite de cacahuete sin disolvente. Este autor también describió las reacciones como bimoleculares y obtuvo una cinética de orden 2, donde únicamente se determina la velocidad de desaparición de los ácidos. En su estudio no se propuso un esquema de reacción, pero se determinó que la reacción de esterificación se producía en dos fases consecutivas cuando la relación glicerina/ácido era de 1/1. La primera fase explica cómo reaccionan los hidroxilos primarios y la segunda cómo lo hacen los secundarios. Así, se obtenían dos constantes cinéticas para cada fase. A una temperatura de 200 °C, la constante perteneciente a la primera fase tenía un valor de $492 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una energía de activación de $5,15\cdot 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los valores de la constante cinética y la energía de activación de la segunda fase eran $319 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $4,52\cdot 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos para el modelo cinético (común para ambos ácidos) de la reacción de esterificación de glicerina con los ácidos cinámico y metoxicinámico. Para el cinámico, los valores de k_1 y de E_{a1} son $55,29 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $8,23\cdot 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, y los valores k_2 y de E_{a2} son $240 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $7,65\cdot 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Puede decirse que la esterificación de ácidos grasos con glicerina realizada por Feuge et al. (1945) se produce más rápidamente, probablemente debido a un mayor impedimento estérico causado por la estructura química de los ácidos empleados en este trabajo, siendo menor la reactividad de los ácidos fenólicos.

A pesar de no haber encontrado datos sobre reacciones térmicas donde se produzca una glicerolisis, se puede afirmar que este proceso de esterificación se utiliza para sintetizar monoglicéridos y diglicéridos (con interés como surfactantes y/o emulsionantes), a partir de otros ésteres simples

(triglicéridos), ácidos carboxílicos o ácidos grasos (Hossein y col., 2004; Tan y Yin, 2005). En este trabajo, la glicerina se encuentra en exceso y la presencia de diésteres en el medio de reacción puede favorecer este tipo de reacciones, como confirma el estudio realizado por Hossein et al. (2004). Las ecuaciones cinéticas que describen el proceso de glicerolisis son de orden dos, como muestran los resultados aquí obtenidos y como confirman otros estudios donde se sintetizan ésteres mediante una reacción de glicerolisis (Moquin y col., 2006).

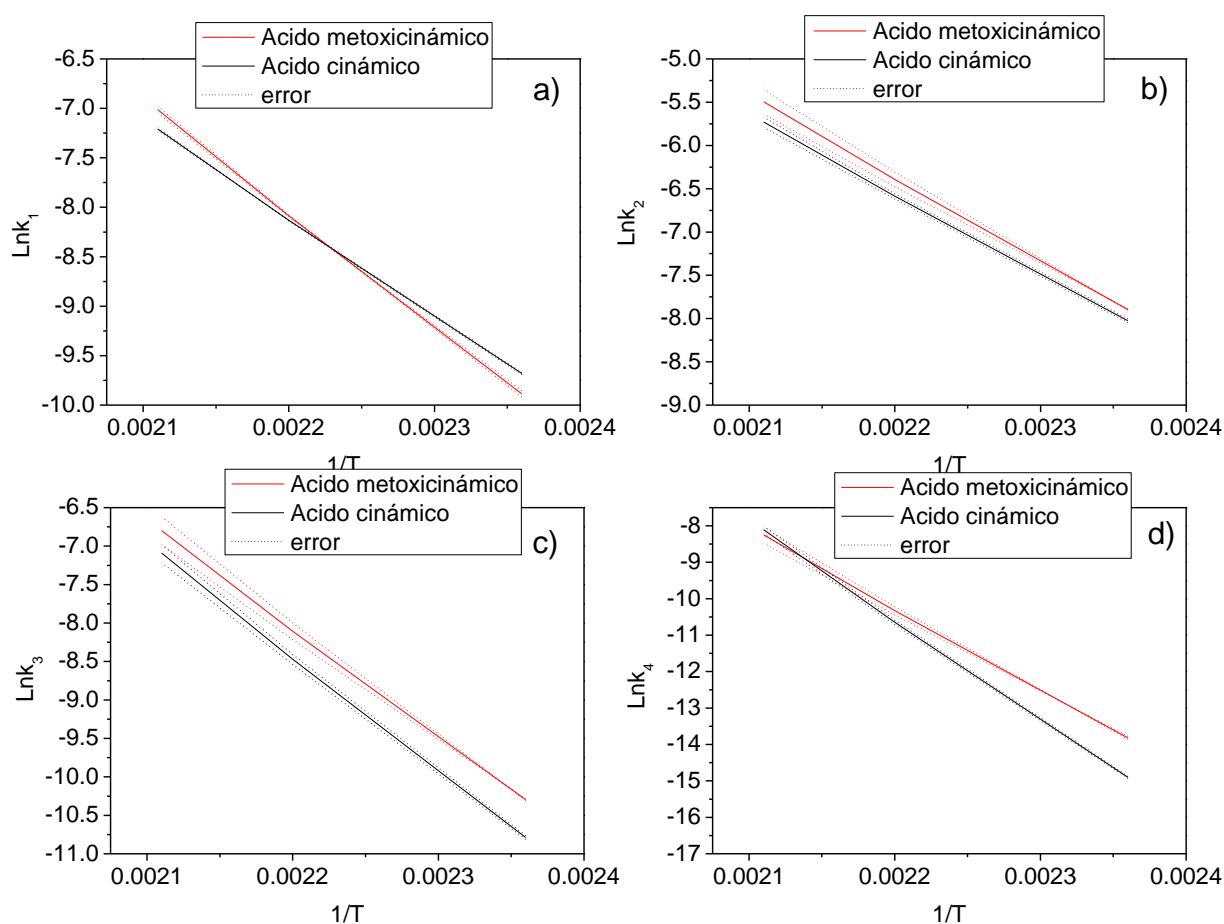


Figura 3.40. Comparación de las constantes, del ácido cinámico y metoxicinámico a distintas temperaturas. a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 .

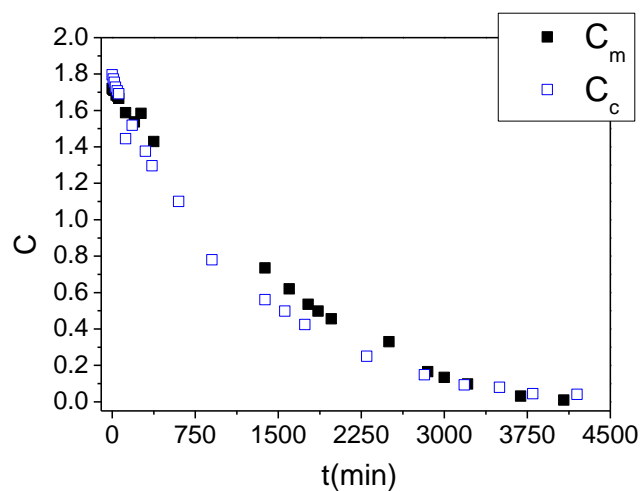


Figura 3.41. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico. $T=150^{\circ}\text{C}$ y relación molar 6/1 (glicerina/ácido).

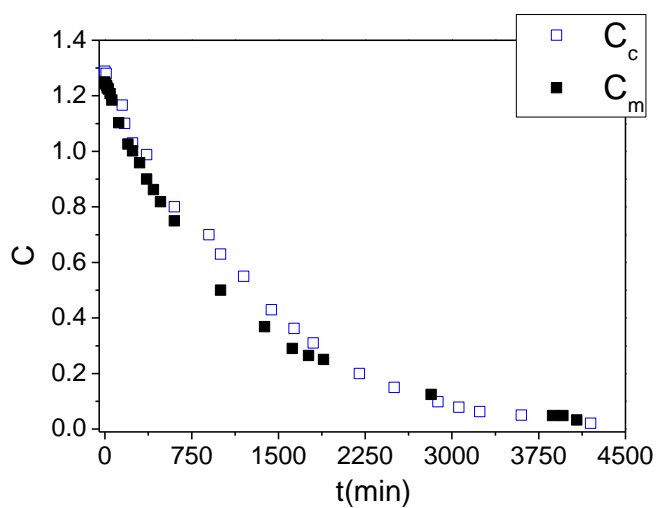


Figura 3.42. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico. $T=150^{\circ}\text{C}$ y relación molar 9/1 (glicerina/ácido).

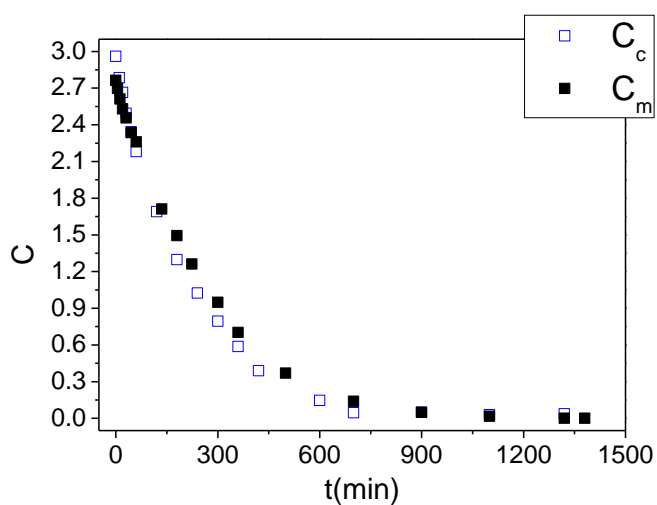


Figura 3.43. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico. $T=180^{\circ}\text{C}$ y relación molar 3/1 (glicerina/ácido).

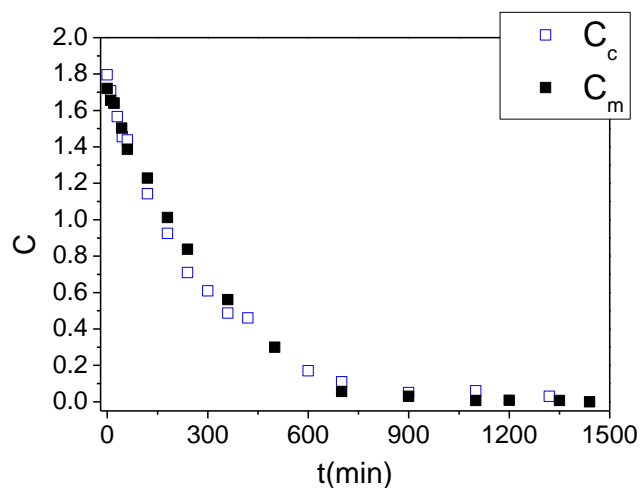


Figura 3.44. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico.
T=180°C y relación molar 6/1 (glicerina/ácido).

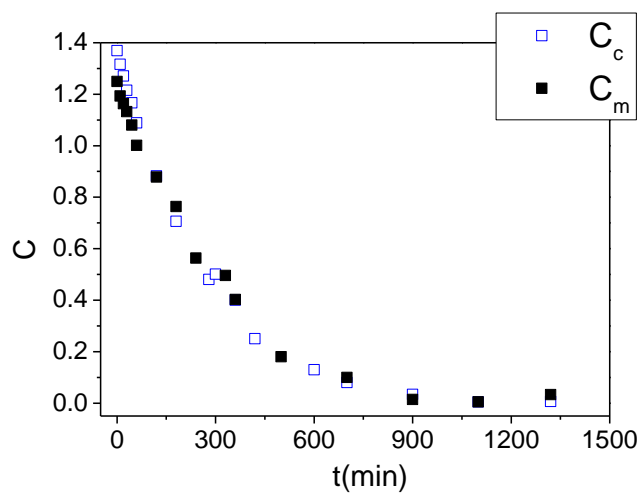


Figura 3.45. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico.
T=180°C y relación molar 9/1 (glicerina/ácido).

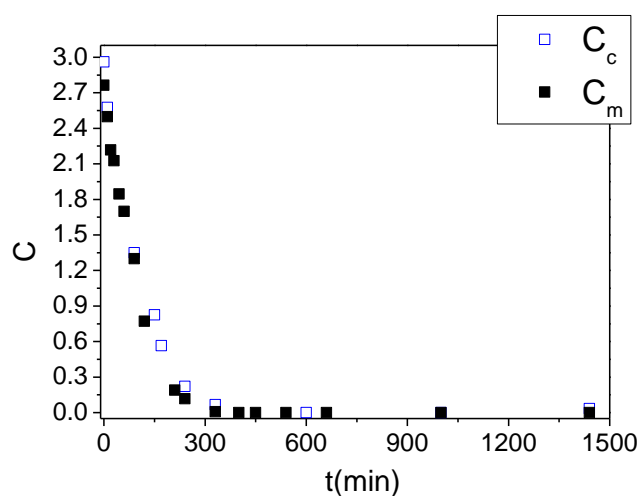


Figura 3.46. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico.
T=200°C y relación molar 3/1 (glicerina/ácido).

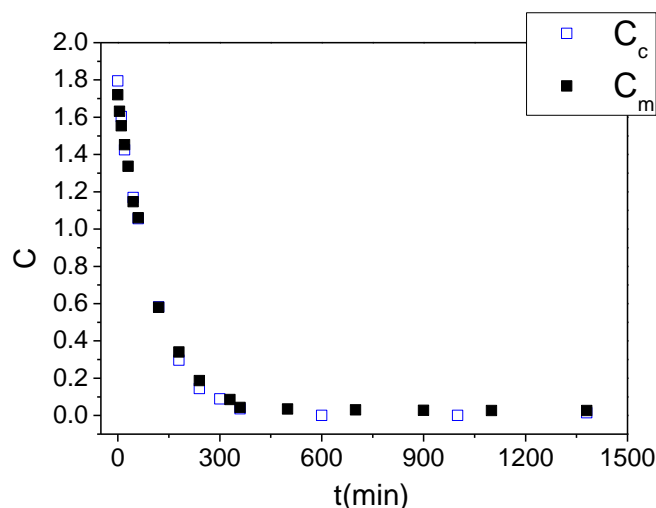


Figura 3.47. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico. T=200°C y relación molar 6/1 (glicerina/ácido).

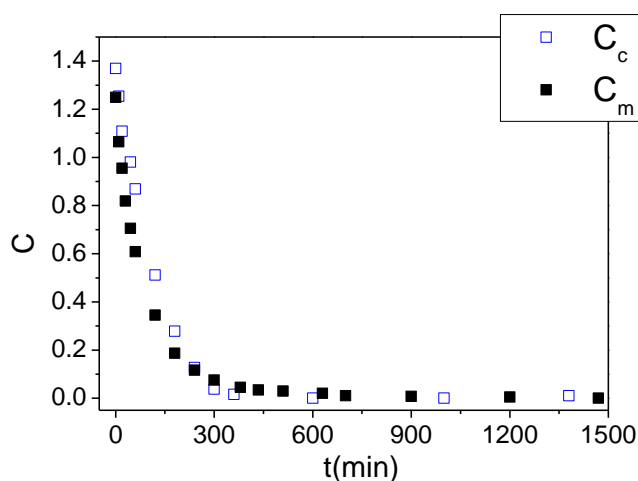


Figura 3.48. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico. T=200°C y relación molar 9/1 (glicerina/ácido).

3.5. BIBLIOGRAFÍA

- Adams, J. B. y H. M. Brown (2007). "Discoloration in Raw and Processed Fruits and Vegetables." *Crit Rev Food Sci Nutr.* **47**(3): 319-333.
- And, A. y E. Marechal (1982). "Models for Polyesterification Kinetics. II. Esterification Kinetics in Nonpolar Medium." *J. Macromol. Sci. Chem.* **17**(5): 859-879.
- De Gracia, M. (2009). "Esterificación de Colofonia con Glicerina: Estudio Cinético y Fenomenológico." Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid, Universidad Complutense de Madrid: 365.
- Ferretti, C. A.; S. Fuente; R. Ferullo; N. Castellani; C. R. Apesteguía y J. I. Di Cosimo (2012). "Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on MgO: Catalytic and DFT study of the active site." *Appl. Catal. A: Gen* **413–414**(0): 322-331.

- Feuge, R.; E. Kraemer y A. Bailey (1945). "Modification of Vegetable Oils. IV. Reesterification of Fatty Acids with Glycerol." *Oil and Soap* **22(8)**: 202-207.
- Graver, R. (1957). "A Kintetic Study of the Esterification of Glycerol with Stearic, Oleic and Linoleic acids.", University of Michigan: 144.
- Hermida, L.; A. Z. Abdullah y A. R. Mohamed (2011). "Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst." *Chem. Eng. J.* **174**(2–3): 668-676.
- Holser, R. A. (2008). "Kinetics of Cinnamoyl Glycerol Formation." *J. Am.Oil. Chem. Soc.* **85**: 221-225.
- Hossein, N.; D. Harkey y M. Gutsman (2004) "A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil." Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications **15**.
- Joelianingsih; H. Maeda; S. Hagiwara; H. Nabetani; Y. Sagara; T. H. Soerawidjaya; A. H. Tambunan y K. Abdullah (2008). "Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study." *Renew. Energ.* **33**(7): 1629-1636.
- Kusdiana, D. y S. Saka (2001). "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol." *Fuel* **80**(5): 693-698.
- Kusdiana, D. y S. Saka (2004). "Two-Step Preparation for Catalyst-Free Biodiesel Fuel Production." *Appl. Biochem. Biotechnol.* **113–116**.
- Ladero, M.; M. De Gracia; J. Tamayo; I. Lopez; F. Trujillo y F. Garcia-Ochoa (2011). "Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation." *Chem. Eng. J.* **169**: 319-328.
- Moquin, P. H. L.; F. Temelli; H. Sovová y M. D. A. Saldaña (2006). "Kinetic modeling of glycerolysis–hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data." *J. Supercrit. Fluids* **37**(3): 417-424.
- Santus, G.; L. Barberi y C. Schubert (2009). "Esters of Glycerol and their uses in cosmetic and pharmaceutical applications". **WO 2009/056275 A1**.
- Tan, T. y C. Yin (2005). "The mechanism and kinetic model for glycerolysis by 1,3 position specific lipase from *Rhizopus arrhizus*." *Biochem. Eng. J.* **25**(1): 39-45.
- Thengumpillil, N.; V. Penumarthi y A. Ayyagari (2002). "Process for the preparation of a monoglyceride.". Nueva Delhi, Council of Scientific and Industrial Research. **US6500974**.

4. ESTERIFICACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA



4. ESTERIFICACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA

En las reacciones catalíticas homogéneas, el catalizador se encuentra en la misma fase que los compuestos de reacción, ya sea líquida o gaseosa. Por esta razón, se puede estudiar más fácilmente el mecanismo de reacción y, en consecuencia, se puede optimizar el proceso catalítico correspondiente. Para preservar la función del catalizador, las temperaturas de trabajo no son muy elevadas. Una desventaja es la posible dificultad que conlleva el proceso de separación del catalizador así como su limitada estabilidad. No obstante, las reacciones de esterificación llevadas a cabo con catalizadores homogéneos son utilizadas en la síntesis de productos de interés industrial. Un ejemplo es la transesterificación de ácidos grasos con metanol, para la producción de biodiesel, en presencia de catalizadores homogéneos de tipo ácido como el ácido sulfúrico o el metanosulfónico (Aranda y col., 2008); otros catalizadores homogéneos básicos como los hidróxidos y los alcóxidos alcalinos son también ampliamente utilizados (Da Silva y col., 2009). Los ésteres de colofonia, como ya se ha mencionado en el apartado 3.1, son muy usados en la fabricación de barnices, pegamentos y resinas, entre otros productos de interés industrial. La síntesis de estos compuestos no sólo se realiza por vía térmica, sino que son muchos los catalizadores homogéneos utilizados, como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, óxido de zinc o el ácido p-toluensulfónico, entre otros (Soltes y Zinkel, 1989). En la industria cosmética se preparan cinamatos usando sales de polianilina como catalizadores, puesto que los ésteres del ácido cinámico son muy usados en fragancias (Palaniappan y Sairam, 2006). Los monoglicéridos de ácidos como el oleico, palmítico, mirístico y láurico pueden sintetizarse a partir de la esterificación con carbonato de glicerina en presencia de trietilamina como catalizador (Ghandi y col., 2007). Los ésteres del ácido mirístico son componentes importantes en la formulación de algunos cosméticos por lo que se ha estudiado la cinética de esterificación del ácido mirístico con isopropanol y n-propanol utilizando ácido p-toluensulfónico como catalizador (De Jong y col., 2009). Para el caso de las reacciones estudiadas en el presente trabajo, los datos bibliográficos son escasos. Únicamente Holser (2008) propuso la esterificación de glicerina con ácido cinámico y

metoxicinámico, respectivamente, en presencia de ácido p-toluensulfónico como catalizador homogéneo y de tolueno como disolvente (Holser, 2008).

Esquema y condiciones de reacción

A diferencia de las reacciones térmicas, las reacciones de esterificación en presencia de un catalizador requieren temperaturas más bajas. Además, la velocidad de reacción es mucho mayor gracias a su presencia y la selectividad a un determinado producto puede aumentar. El catalizador aumenta la actividad carbonílica (la carga parcial positiva sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo) por protonación de uno de los oxígenos del ácido, como se esquematiza en la Figura 4.1.

Al igual que en el proceso térmico, en la esterificación catalítica homogénea de glicerina, en ausencia de disolvente, con el ácido cinámico y metoxicinámico, se favorece la formación de monoglicéridos mediante el exceso de glicerina (Moquin y col., 2006; Ferretti y col., 2010; Ferretti y col., 2012). La selectividad a monoglicérido puede incrementarse por la presencia del catalizador. Además, la aparición de diésteres y triésteres debe quedar limitada por las bajas temperaturas de trabajo.

El aumento en la velocidad de la reacción, provocado por la presencia del catalizador, permite llegar al equilibrio más rápidamente e impide, igualmente, la formación de productos no deseados. Sin embargo, muchos catalizadores ácidos tipo Brönsted también son catalizadores de oxidación a temperaturas medias y altas, por lo que conviene reducir la temperatura de operación.

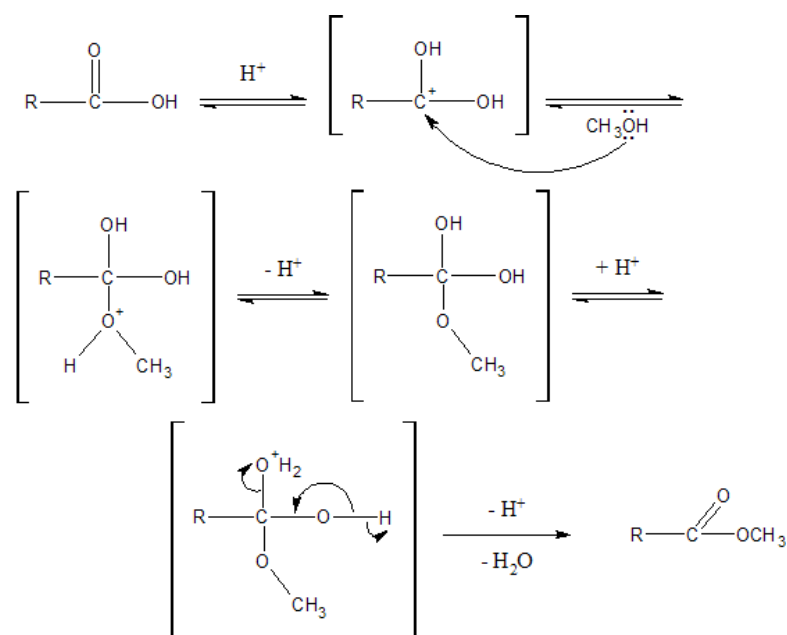


Figura 4.1. Mecanismo de la esterificación empleando un catalizador ácido

Modelos cinéticos de esterificación propuestos

En la literatura se recogen algunos estudios cinéticos de reacciones de esterificación en presencia de catalizadores homogéneos.

Skrzypek et al (1994), determinaron la cinética de esterificación del anhídrido ftálico con 2-etilhexanol utilizando ácido sulfúrico como catalizador. La reacción seguía un modelo cinético de orden 1 con respecto al monoéster, únicamente, y la velocidad de reacción no dependía del 2-etilhexanol (Skrzypek y col., 1994). En sucesivas investigaciones, se estudió la reacción de esterificación del anhídrido ftálico con 2-etilhexanol variando el tipo de catalizador utilizado. Así, se prueba con el ácido p-toluensulfónico, obteniéndose los mismos resultados para la cinética que los obtenidos con el ácido sulfúrico (Skrzypek y col., 1995). Otro catalizador probado fue el titanato de tetrabutilo. En este caso, la reacción seguía un modelo cinético de orden global 2 (Skrzypek y col., 1996).

Berrios y col. (2007), estudiaron la esterificación de ácidos grasos libres del aceite de girasol con metanol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Los resultados experimentales seguían un modelo cinético de orden 1 para la reacción hacia la formación de productos y de orden 2, para la reacción inversa (Berrios y col., 2007).

Los ésteres del ácido mirístico son ampliamente utilizados como un componente en cosméticos. De Jong y col. (2009) estudiaron la esterificación de ácido mirístico con isopropanol y n-propanol, respectivamente, empleando ácido p-toluensulfónico como catalizador. El modelo cinético que ajusta los datos experimentales seguía un orden de 1 para cada componente, es decir, orden global 2.

Con respecto a las reacciones, objeto del presente trabajo, no existen muchos datos bibliográficos. Únicamente Holser (2008) describió la cinética de esterificación catalítica homogénea de ácidos cinámicos (entre ellos el ácido cinámico y el ácido metoxicinámico) con un exceso de glicerol y tolueno como disolvente. Propuso un esquema de dos reacciones secuenciales irreversibles, que son ajustadas por ecuaciones de orden 1 (Holser, 2008).

El objetivo que se persigue en este apartado es el estudio cinético de la esterificación catalítica homogénea de glicerina con ácido cinámico y metoxicinámico en ausencia de disolvente. En primer lugar, se ha procedido a la prueba y elección del catalizador más adecuado. Finalmente, se ha realizado la selección de un modelo cinético que se ajuste correctamente a los datos experimentales, representando lo más fielmente posible la realidad.

4.1. EXPERIMENTOS PREVIOS DE CATALIZADORES

Antes del estudio cinético, se ha realizado una prueba de selección del catalizador más adecuado para llevar a cabo la reacción. Para ello, se han tenido en cuenta dos factores que determinan la eficacia del catalizador:

- Actividad del catalizador.
- Selectividad a los productos.

En el presente trabajo, se han probado dos catalizadores sulfónicos homogéneos:

- Ácido p-toluensulfónico (PTSA).
- Ácido 2-fenil-5-bencimidazol sulfónico (PBSA).

El PTSA es un catalizador ácido muy utilizado en esterificación y reacciones similares (eterificación, transesterificación, interesterificación, etc.), como se ha comentado en el apartado 1.2 de la introducción. El PBSA no es usado como catalizador ácido, a pesar de su naturaleza sulfónica. Sin

embargo, en este trabajo se consideró su utilización al ser un filtro UVB muy común, de naturaleza hidrofílica (como el producto objetivo), y estar aceptado en cosméticos solares hasta una concentración considerable (4% w/w de la emulsión) (Australian Government, 2005; European Commission, 2006).

Para realizar una comparación de catalizadores se ha procedido a la esterificación de ácido cinámico y glicerina, en presencia de ácido p-toluensulfónico y ácido 2-fenil-5-bencimidazol sulfónico como catalizadores y sin disolvente. Posteriormente, se han comparado los resultados con los pertenecientes a dicha esterificación en ausencia de catalizador. Los resultados quedan reflejados en las Figuras 4.2 a 4.4 y en las Tablas 4.1 y 4.2.

Cabe destacar que la prueba de catalizadores se ha realizado únicamente con el ácido cinámico, por la similitud con el ácido p-metoxicinámico puesta de manifiesto en el apartado anterior.

Como se puede observar en las Tablas 4.1 y 4.2, para una conversión del ácido cinámico del 60%, las reacciones catalíticas proporcionan una mayor selectividad a monoglicérido. Entre los catalizadores probados, el PTSA obtuvo los mejores resultados en cuanto a actividad. Como es de esperar, la velocidad de la reacción es mayor en presencia de catalizador y, en concreto, cuando el catalizador es el ácido p-toluensulfónico, ya que tiene un pKa de -2,7 (Guthrie, 1978) frente a 4,3 del PBSA, mucho menos ácido (European Commission, 2006). Por lo tanto, es el elegido para el estudio de la reacción de esterificación catalítica homogénea de glicerina con ácido cinámico y metoxicinámico.

A continuación, se ha procedido a la elección de la cantidad más adecuada del catalizador seleccionado (PTSA) que permita una máxima conversión a monoglicérido en el menor tiempo posible, sin influir negativamente en las propiedades del producto. Para ello, se han realizado una serie de experimentos en los que se hace reaccionar la glicerina con ácido cinámico en presencia de distintas concentraciones de catalizador. La cantidad de catalizador se calcula como porcentaje molar respecto de la concentración de ácido. La Figura 4.5 muestra la conversión a monoglicérido y diglicérido en función de la cantidad de catalizador utilizado. Se puede apreciar que, para el porcentaje de catalizador de 0,5 % en mol respecto del ácido, existen dos etapas diferenciadas en la evolución de la conversión a monoglicérido. En la

primera etapa la conversión es más rápida que en la segunda, donde parece que se frena hasta llegar al equilibrio. Estas dos etapas podrían deberse a la desactivación del catalizador, fenómeno que se observó al añadir una cantidad idéntica de catalizador (0,5%) al alcanzar una conversión del ácido del 40%, observándose una aceleración muy notable de la velocidad de reacción a este tiempo de reacción, como se muestra en la Figura 4.6. Es sabido que los catalizadores sulfónicos se desactivan por mecanismos tales como la formación de ésteres sulfónicos en presencia de alcoholes (Fraile y col., 2012). Por tanto, para reducir el efecto de este problema, se han probado porcentajes mayores de catalizador que eviten una influencia marcada de la desactivación en la cinética global del proceso de esterificación. En la Figura 4.5 se observa que las conversiones a monoglicérido correspondientes a los porcentajes de catalizador de 1,2 % y 1,5 % molar respecto del ácido son muy parecidas. Se opta por utilizar la menor cantidad posible de catalizador, por lo que el 1,2% es el porcentaje elegido para llevar a cabo los siguientes experimentos.

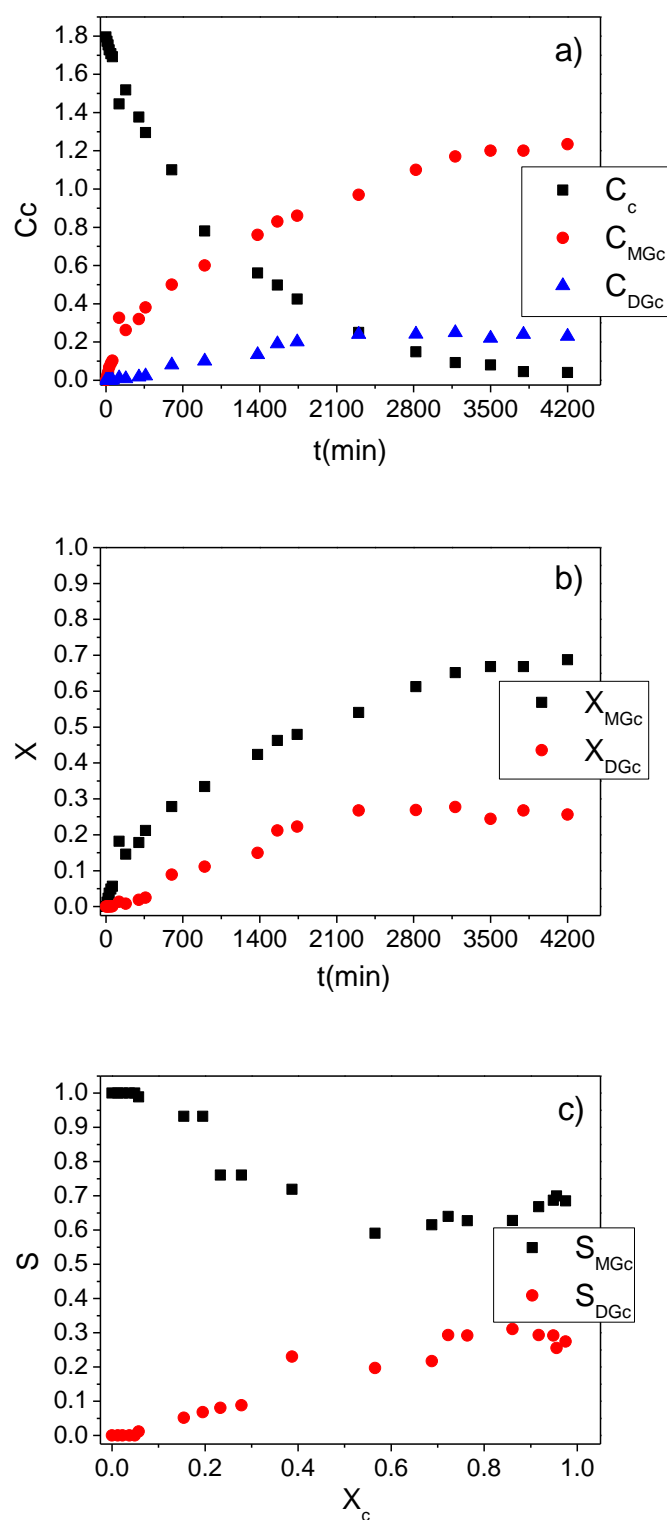


Figura 4.2. Reacción de esterificación térmica de ácido cinámico y glicerina.

$T=150^{\circ}\text{C}$, relación $C_G/C_c=6/1$.

- a) Evolución temporal de las concentraciones de ácido cinámico y sus glicéridos.
- b) Evolución temporal de las conversiones de monoglicérido y de diglicérido.
- c) Evolución temporal de las selectividades a monoglicérido y diglicérido.

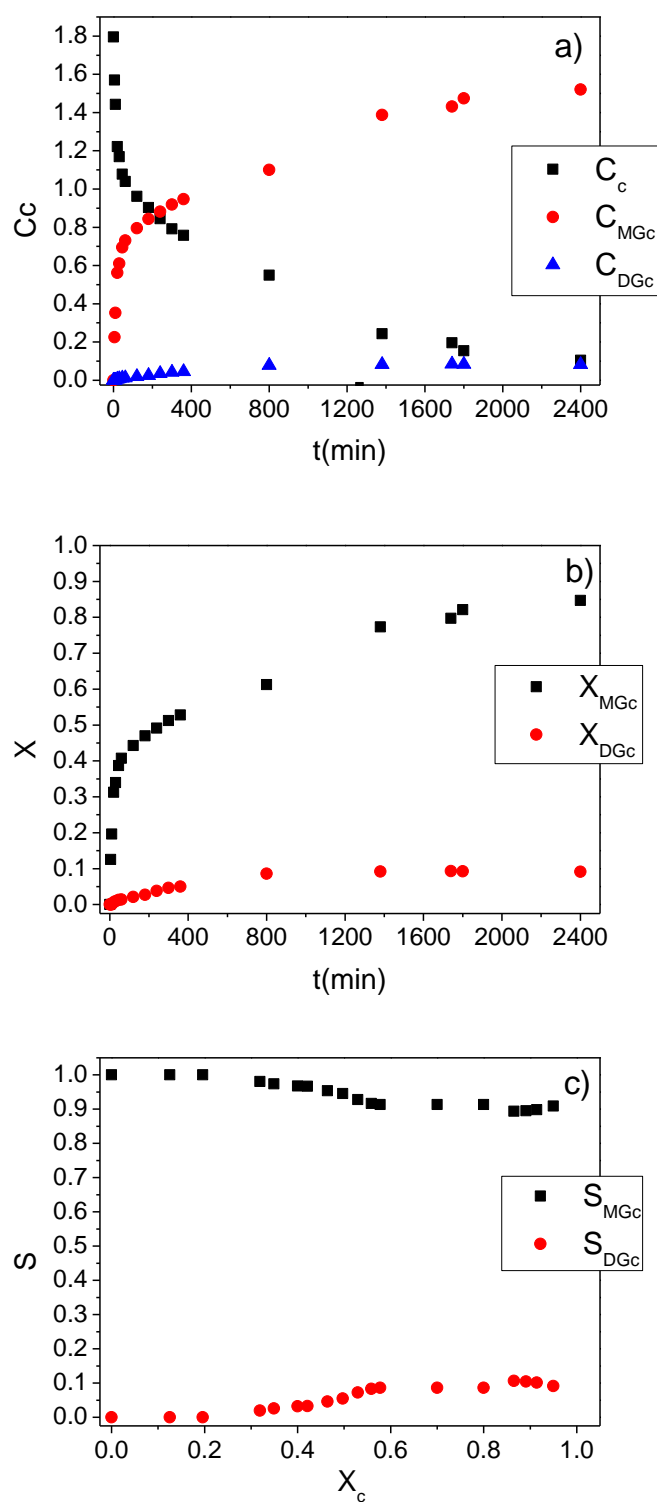


Figura 4.3. Reacción de esterificación de ácido cinámico y glicerina, con PTSA al 0,5% molar respecto al reactivo ácido como catalizador. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

- a) Evolución temporal de las concentraciones de ácido cinámico y sus glicéridos.
- b) Evolución temporal de las conversiones de monoglicérido y de diglicérido.
- c) Evolución temporal de las selectividades a monoglicérido y diglicérido.

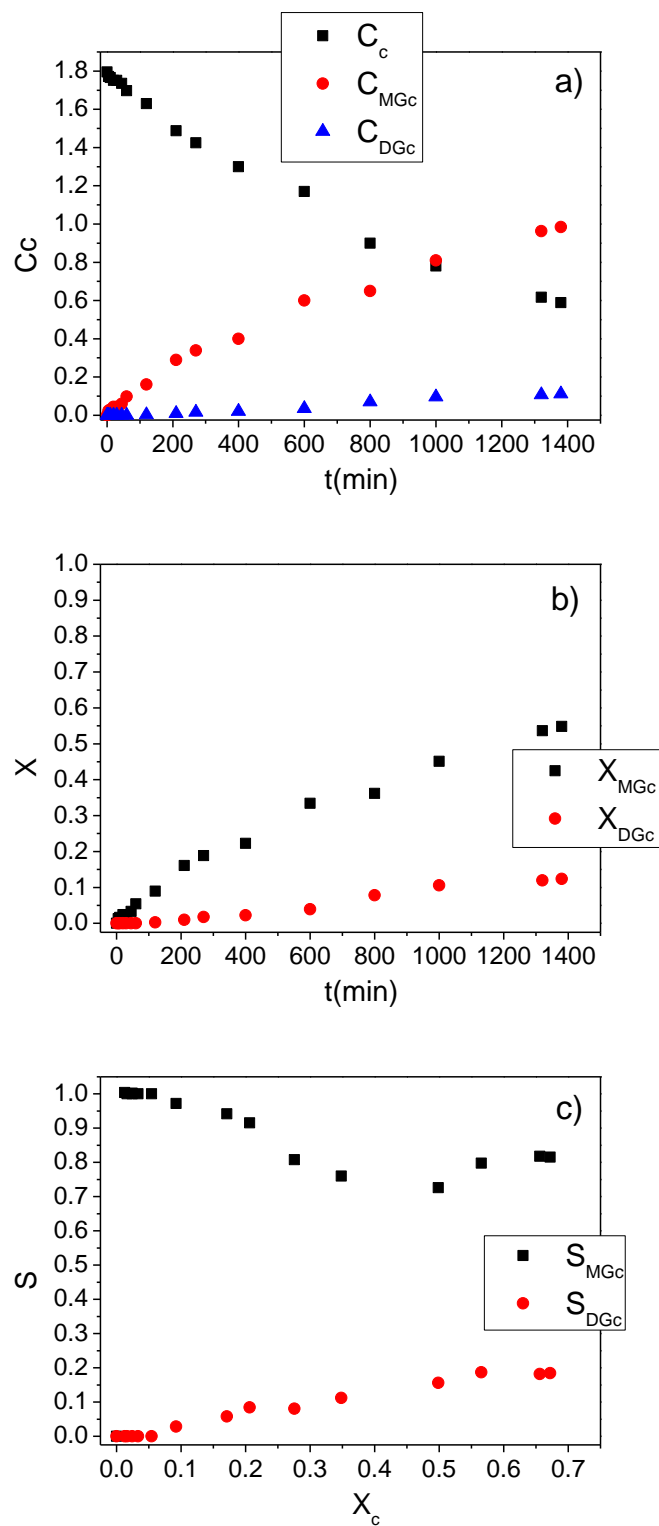


Figura 4.4. Reacción de esterificación de ácido cinámico y glicerina, con PBSA al 0,5% molar respecto al reactivo ácido como catalizador. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

- a) Evolución temporal de las concentraciones de ácido cinámico y sus glicéridos.
- b) Evolución temporal de las conversiones de monoglicérido y de diglicérido.
- c) Evolución temporal de las selectividades a monoglicérido y diglicérido.

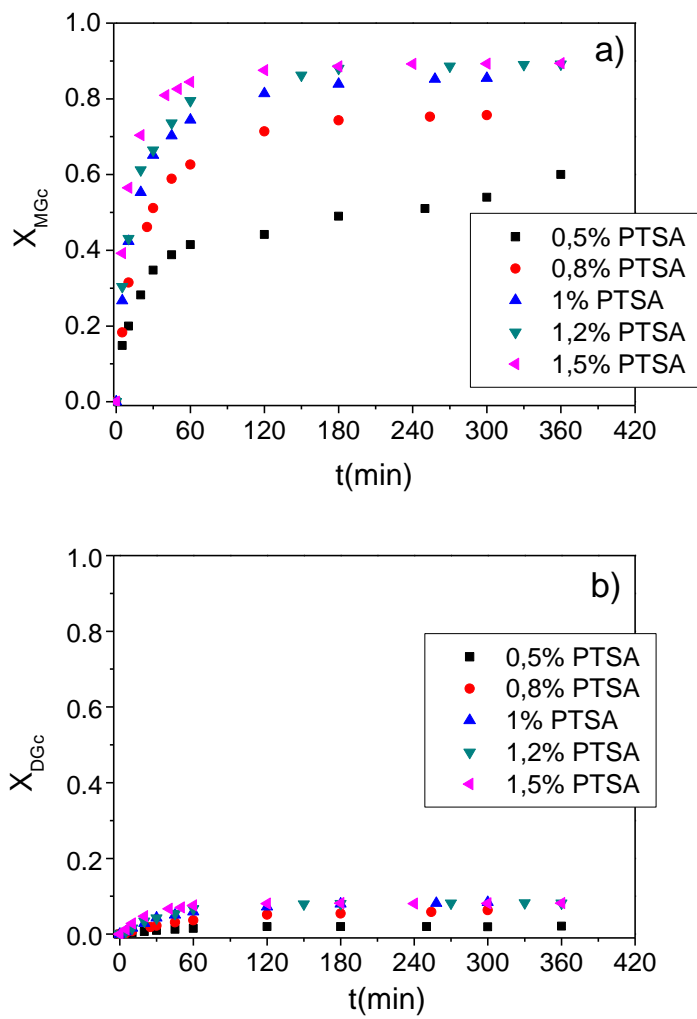


Figura 4.5. Comparación de las conversiones a monoglicérido en función del porcentaje de catalizador utilizado. Esterificación de glicerina con ácido cinámico y PTSA, como catalizador. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$. a) conversión a monoglicerido, b) conversión a diglicérido.

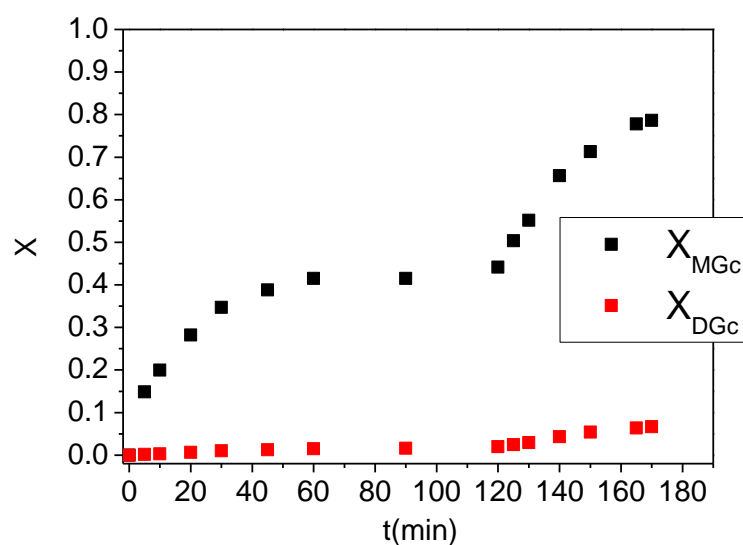


Figura 4.6. Desactivación del catalizador PTSA. Conversión a monoglicérido y diglicérido cuando se añade, de nuevo, una cantidad adicional de catalizador (0,5% en mol respecto del ácido). Esterificación de glicerina con ácido cinámico y PTSA, como catalizador. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_C=6/1$.

Tabla 4.1. Comparación de selectividades con un 60% de conversión del ácido cinámico.

$X_c = 60\%$	S_{MGc}	S_{DGc}
Ácido p-toluensulfónico (PTSA)	0,91	0,09
Ácido 2-fenil-5-bencimidazol sulfónico (PBSA)	0,79	0,19
Sin catalizador	0,59	0,20

Tabla 4.2. Comparación del tiempo de reacción, para conseguir una conversión a monoglicérido del 50%.

$X_{MGc} = 50\%$	t(min)
Ácido p-toluensulfónico (PTSA)	300
Ácido 2-fenil-5-bencimidazol sulfónico (PBSA)	1380
Sin catalizador	1740

4.2. ESTUDIO DE LA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ACIDO CINAMICO

Una vez realizado el estudio previo y la consecuente elección del catalizador, se ha procedido al estudio de la influencia de la concentración de los reactivos y de la temperatura en la velocidad de la reacción. De la misma manera que en el apartado 3.2.2, se han propuesto posibles esquemas de reacción y, por último, se ha desarrollado un modelo cinético que se ajuste, lo más exactamente posible, a los resultados experimentales.

4.2.1. Resultados Experimentales

El procedimiento que se ha seguido en este apartado es similar al del apartado 3.2.1. Se han realizado una serie de experimentos en los cuales se ha hecho reaccionar la glicerina con el ácido cinámico en ausencia de disolventes, variando la concentración molar de los reactivos y la temperatura. En la Tabla 4.3 se recoge la serie de experimentos realizados para el ácido cinámico. El intervalo de temperaturas y concentraciones ha sido elegido a partir de los datos de solubilidad que proporciona la Figura 3.2. Las Tablas 4.4 a la 4.8 recogen los datos experimentales obtenidos, la concentración de los compuestos de reacción en función del tiempo, de cada uno de los experimentos citados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Condiciones de operación de los experimentos. Esterificación con PTSA del ácido cinámico y glicerina. N (rpm) = 250, Q_{N_2} (L/min) = 0,2. Cantidad de catalizador: 1,2% en mol respecto del ácido.

EXPERIMENTO	T(°C)	C_G/C_c
HC1	160	3/1
HC2	160	6/1
HC3	160	9/1
HC4	150	3/1
HC5	150	6/1
HC6	150	9/1
HC7	140	3/1
HC8	140	6/1
HC9	140	9/1

Tabla 4.4. Resultados de los experimentos HC1 y HC2.

EXPERIMENTO HC1 T=160°C, $C_G/C_c=3/1$				EXPERIMENTO HC2 T=160°C, $C_G/C_c=6/1$			
t (min)	C_c (mol/L)	C_{MCc} (mol/L)	C_{DCc} (mol/L)	t (min)	C_c (mol/L)	C_{MCc} (mol/L)	C_{DCc} (mol/L)
0	2,6	0,00	0,00	0	1,80	0,00	0,00
5	1,82	1,07	0,03	5	1,19	0,59	0,01
10	1,19	1,60	0,08	10	0,93	0,84	0,02
15	0,91	1,81	0,12	15	0,69	1,05	0,03
20	0,91	1,82	0,12	20	0,55	1,17	0,03
30	0,49	2,09	0,19	30	0,36	1,34	0,05
40	0,37	2,16	0,21	40	0,28	1,41	0,05
50	0,31	2,22	0,22	50	0,24	1,44	0,06
60	0,27	2,24	0,22	60	0,19	1,49	0,06
120	0,22	2,27	0,23	120	0,11	1,56	0,07
180	0,21	2,28	0,23	180	0,09	1,56	0,07
240	0,22	2,29	0,23	240	0,08	1,58	0,07
300	0,23	2,28	0,23	300	0,09	1,57	0,07
360	0,26	2,26	0,22				

Tabla 4.5. Resultados de los experimentos HC3 y HC4.

EXPERIMENTO HC3 T=160°C, C _G /C _c =9/1				EXPERIMENTO HC4 T=150°C, C _G /C _c =3/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,29	0,00	0,00	0	2,96	0,00	0,00
5	0,80	0,48	0,00	5	1,98	0,93	0,02
10	0,52	0,74	0,01	10	1,57	1,29	0,05
15	0,41	0,85	0,02	20	1,21	1,59	0,08
30	0,25	0,99	0,02	30	0,81	1,89	0,13
40	0,18	1,06	0,03	40	0,56	2,07	0,16
50	0,14	1,08	0,03	50	0,44	2,15	0,19
60	0,13	1,10	0,03	60	0,36	2,21	0,19
120	0,08	1,14	0,03	120	0,24	2,28	0,22
200	0,06	1,16	0,03	180	0,20	2,31	0,23
280	0,05	1,17	0,03	300	0,17	2,36	0,23
300	0,05	1,17	0,03	399	0,20	2,31	0,22

Tabla 4.6. Resultados de los experimentos HC5 y HC6.

EXPERIMENTO HC5 T=150°C, C _G /C _c =6/1				EXPERIMENTO HC6 T=150°C, C _G /C _c =9/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,80	0,00	0,00	0	1,29	0,00	0,00
5	1,24	0,55	0,01	5	0,99	0,30	0,00
10	0,99	0,77	0,01	10	0,74	0,53	0,01
20	0,64	1,10	0,03	15	0,62	0,65	0,01
30	0,53	1,19	0,04	20	0,53	0,73	0,01
45	0,38	1,32	0,05	30	0,41	0,85	0,02
60	0,25	1,43	0,06	40	0,35	0,90	0,02
150	0,11	1,55	0,07	50	0,26	0,98	0,02
180	0,07	1,58	0,07	60	0,24	1,00	0,02
270	0,06	1,59	0,07	120	0,13	1,10	0,03
330	0,05	1,60	0,07	180	0,09	1,13	0,04
360	0,05	1,60	0,07	300	0,07	1,08	0,04
				410	0,07	1,15	0,03

Tabla 4.7. Resultados de los experimentos HC7 y HC8.

EXPERIMENTO HC7 T=140°C, C _G /C _c =3/1				EXPERIMENTO HC8 T=140°C, C _G /C _c =6/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	2,96	0,00	0,00	0	1,80	0,00	0,00
5	1,89	1,01	0,03	5	1,42	0,38	0,00
15	1,40	1,43	0,06	10	1,19	0,59	0,01
20	1,18	1,61	0,09	15	0,99	0,78	0,01
30	0,90	1,82	0,12	20	0,81	0,94	0,02
50	0,54	2,06	0,18	30	0,68	1,07	0,02
60	0,49	2,10	0,19	35	0,60	1,14	0,03
120	0,24	2,26	0,23	78	0,26	1,43	0,05
200	0,22	2,25	0,24	120	0,19	1,49	0,06
280	0,19	2,29	0,24	140	0,16	1,52	0,06
1260	0,27	2,21	0,24	279	0,14	1,53	0,07
				360	0,12	1,55	0,07
				1380	0,10	1,57	0,07
				1500	0,09	1,58	0,06
				1800	0,09	1,57	0,06

Tabla 4.8. Resultados de los experimentos HC9.

EXPERIMENTO HC9 T=140°C, C _G /C _c =9/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,29	0,00	0,00
5	0,96	0,33	0,00
10	0,82	0,45	0,00
15	0,72	0,56	0,01
20	0,64	0,63	0,01
30	0,47	0,79	0,01
40	0,42	0,84	0,02
93	0,22	1,01	0,03
135	0,16	1,07	0,03
167	0,12	1,10	0,03
283	0,08	1,14	0,03
360	0,07	1,15	0,03
1380	0,04	1,18	0,03
1500	0,04	1,18	0,03
1800	0,04	1,18	0,03

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestra la selectividad y el rendimiento (según las ecuaciones [3.1] y [3.2]) a mono y diglicérido de la reacción de esterificación de ácido cinámico con glicerina en presencia de un catalizador homogéneo (PTSA), variando la temperatura y la relación molar de los reactivos. A diferencia de lo que ocurría en la reacción térmica de esterificación con glicerina, las variaciones de la temperatura y la concentración de reactivos en la reacción catalítica homogénea ejercen una influencia mínima en la selectividad y rendimiento a monoglicérido. Se observa que la selectividad a monoglicérido es muy similar durante toda la conversión del ácido, indicando que el catalizador favorece la selectividad a este producto. Además, este hecho impide considerar la reacción de glicerolisis en los esquemas de reacción propuestos, a diferencia de lo que ocurría en el proceso térmico.

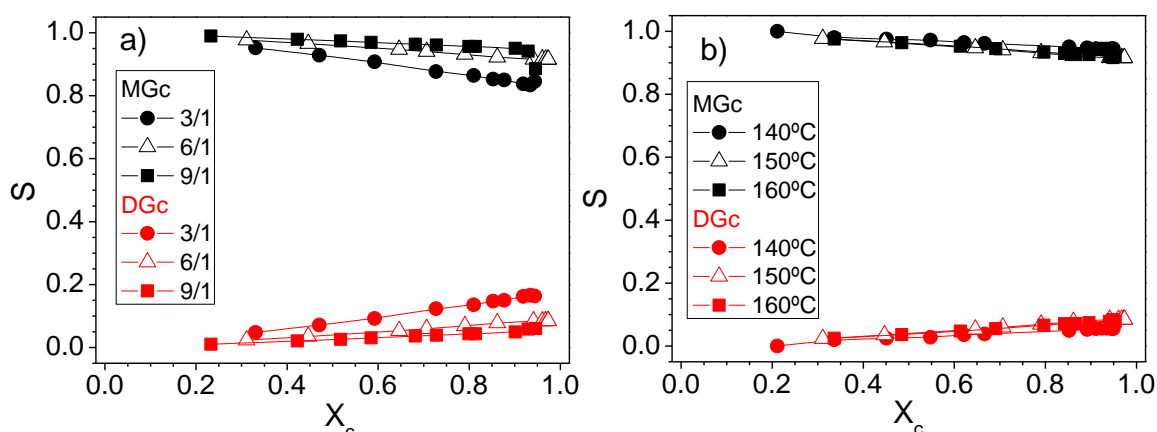


Figura 4.7. Selectividad a mono y diglicérido de la reacción de esterificación catalítica homogénea (PTSA) del ácido cinámico con glicerina variando C_G/C_C y T . a) $T=150^\circ\text{C}$, b) $C_G/C_C=6/1$.

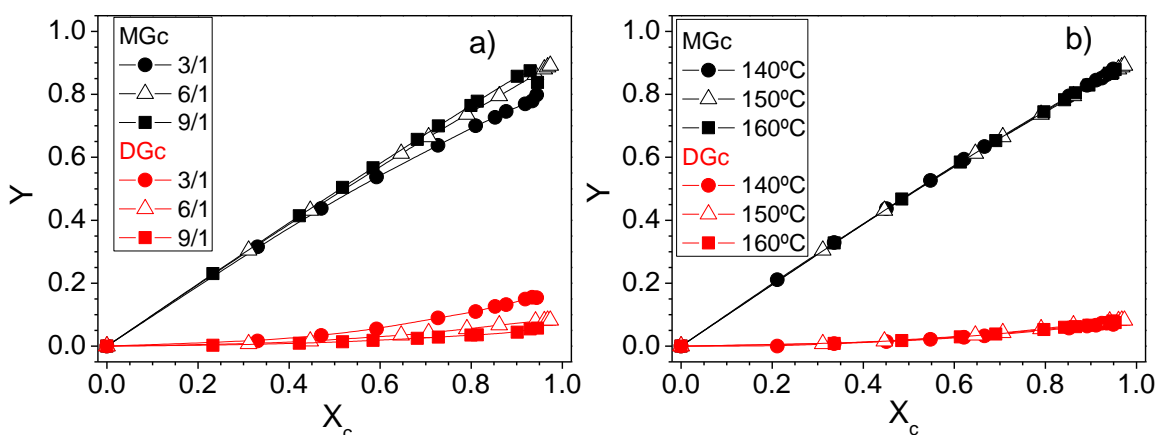


Figura 4.8. Rendimiento a mono y diglicérido de la reacción de esterificación catalítica homogénea (PTSA) del ácido cinámico con glicerina variando C_G/C_C y T . a) $T=150^\circ\text{C}$, b) $C_G/C_C=6/1$.

4.2.2. Determinación del Modelo Cinético

Siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado 3.2.2, se ha llevado a cabo la determinación de un modelo cinético.

Esquemas de reacción propuestos

Considerando los resultados experimentales obtenidos se han propuesto distintos esquemas posibles de reacción con sus ecuaciones cinéticas que quedan reflejados en las Tablas 4.9 y 4.10.

En el modelo 1 se han considerado dos reacciones de esterificación. El diglicérido se produce mediante la esterificación de monoglicérido y ácido y el monoglicérido se obtiene mediante la esterificación del ácido y la glicerina. En el modelo 2, el esquema de reacción incluye, además, la reacción de formación del monoglicérido por glicerolisis a partir del diglicérido y la glicerina, y su reacción inversa a partir de dos moléculas de monoglicérido. En el tercer y último modelo probado (modelo 3), se han considerado dos reacciones de esterificación en serie donde el ácido reacciona con la glicerina para dar monoglicérido en la primera reacción, mientras que, en la segunda, este último reacciona con otra molécula de ácido para dar diglicérido, como en el modelo 1, pero, en esta ocasión se considera que el catalizador se desactiva siguiendo una cinética de orden uno, ya que se encuentra en una concentración mucho menor que el posible agente desactivante, la propia glicerina (para la que se consideraría pseudo-orden cero).

Al igual que en la esterificación térmica, los experimentos se han realizado con exceso de glicerina para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos y no se ha considerado la formación de triglicéridos.

Tabla 4.9. Esquemas de reacción propuestos para ajustarlos a los datos experimentales de esterificación catalítica homogénea de ácido cinámico y glicerina.

Esquema	Descripción	Esquema de ecuaciones
A	Dos reacciones de esterificación en serie.	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$
B	Dos reacciones de esterificación en serie, una de ellas reversible y una reacción de glicerolisis.	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + W \xrightleftharpoons{2} A + G$ $MG + A \xrightarrow{3} DG + W$ $DG + G \xrightarrow{4} 2MG$
C	Dos reacciones de esterificación en serie con desactivación del catalizador	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$ $PTSA \xrightarrow{3} (PTSA)_D$

Tabla 4.10. Modelos cinéticos probados para ajuste de los mismos a los datos experimentales de esterificación catalítica homogénea de ácido cinámico y glicerina.

Modelo	Esquema	Ecuaciones cinéticas	Parámetros cinéticos
1	A	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$	k_1 k_2 k_3

Tabla 4.10. (continuación) Modelos cinéticos probados para ajuste de los mismos a los datos experimentales de esterificación catalítica homogénea de ácido cinámico y glicerina.

Modelo	Esquema	Ecuaciones cinéticas	Parámetros cinéticos
2	B	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} + k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G + 2k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G + k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W$ $\frac{dC_W}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G + k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W$	k_1 k_2 k_3 k_4
3	C	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$ $\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$	k_1 k_2 k_d

Resultados cinéticos

De nuevo, se ha seguido el mismo procedimiento que en apartados anteriores. Se ha realizado un ajuste experimento a experimento, a la temperatura y concentración de reactivos específica de cada uno de los ellos, obteniéndose las constantes cinéticas con su error en función del modelo cinético aplicado. Se ha estudiado si las constantes calculadas siguen la ecuación de Arrhenius (ecuación [3.3]). Finalmente, con los valores de los factores preexponenciales y las energías de activación obtenidos como valores iniciales, se ha procedido al ajuste no lineal multiparamétrico con todos los datos a la vez, llegando al modelo cinético final. Las Figuras 4.9 a 4.11 muestran la influencia de la temperatura en las constantes cinéticas de cada modelo probado. En la Tabla 4.11, se muestran los parámetros cinéticos, así como los parámetros estadísticos (SRC, $F_{95\%}$, AIC) de cada uno de los modelos.

Se puede concluir que el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo 3, como era de esperar al haberse observado que efectivamente existe desactivación del catalizador. Desde el punto de vista estadístico, aunque su SQR no es la menor de todas, la F_{95} de Fischer es la más elevada (siendo este criterio superado en todos los modelos, ya que los valores obtenidos siempre están por encima del mínimo admisible según tablas) y el criterio de información de Akaike (AIC) es el más bajo. Desde el punto de vista físico, las constantes cinéticas tienen siempre valores positivos con errores aceptables y las energías de activación se mueven en intervalos adecuados, lo que indica que la velocidad del proceso global es controlada por las reacciones químicas. Las Figuras 4.12 a la 4.14 representan el error residual en el ajuste de cada modelo cinético. Se puede observar que el compuesto que presenta un menor error al ajustar cada modelo es el monoglicérido. Sin embargo, existe una tendencia clara en el error del ajuste al ácido cinámico para el modelo 1 y 2, además de una dispersión mayor en torno al eje de abscisas para el modelo 2 que para el 3. En cuanto al diglicérido se puede decir que el modelo 3 es el que mejor se ajusta ya que, de nuevo, existe una tendencia muy clara en el error para el modelo 1 y 2 que no se aprecia para el modelo 3. El motivo que explica los valores tan altos de los errores ya se ha comentado en el apartado 3.2.2.

Las Figuras 4.15 a la 4.23 muestran el ajuste multiparamétrico del modelo 3 a los datos experimentales de las reacciones expuestas en la Tabla 4.3. Se puede concluir que el modelo 3 describe con bastante exactitud los datos experimentales. La Tabla 4.12 muestra el modelo cinético final.

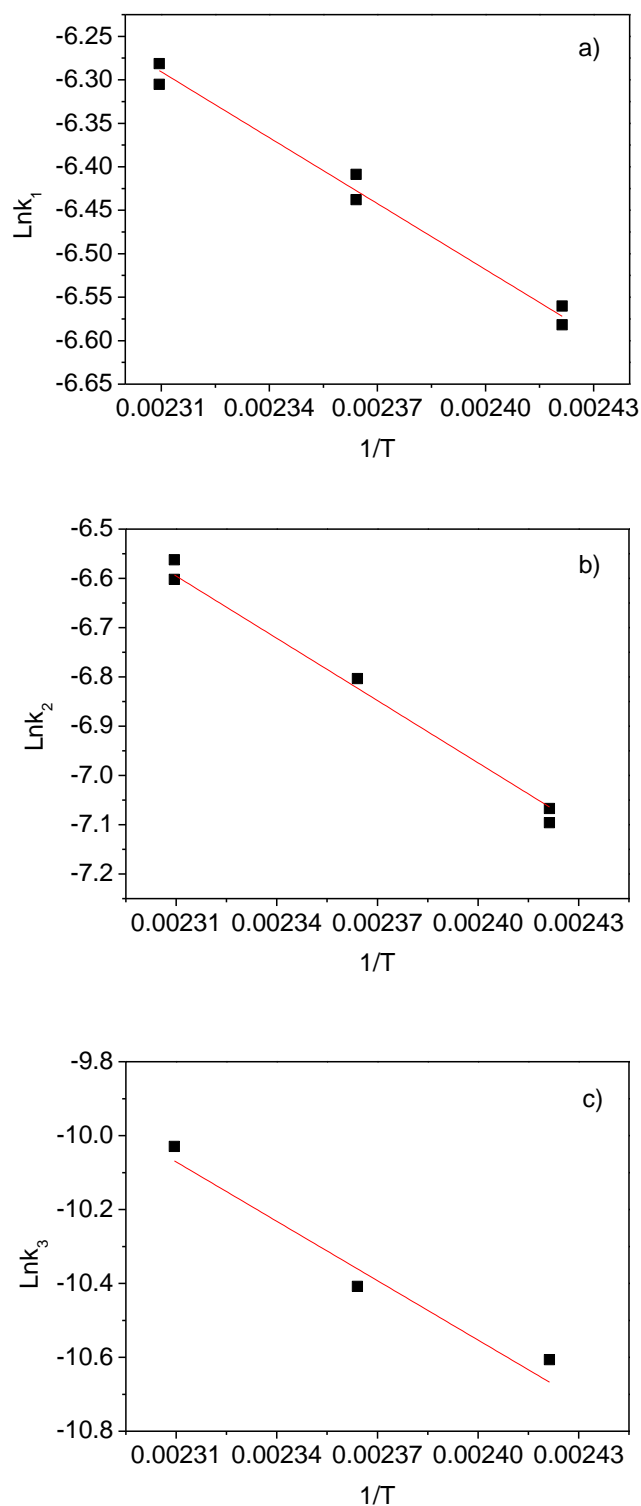


Figura 4.9. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 1.
a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 .

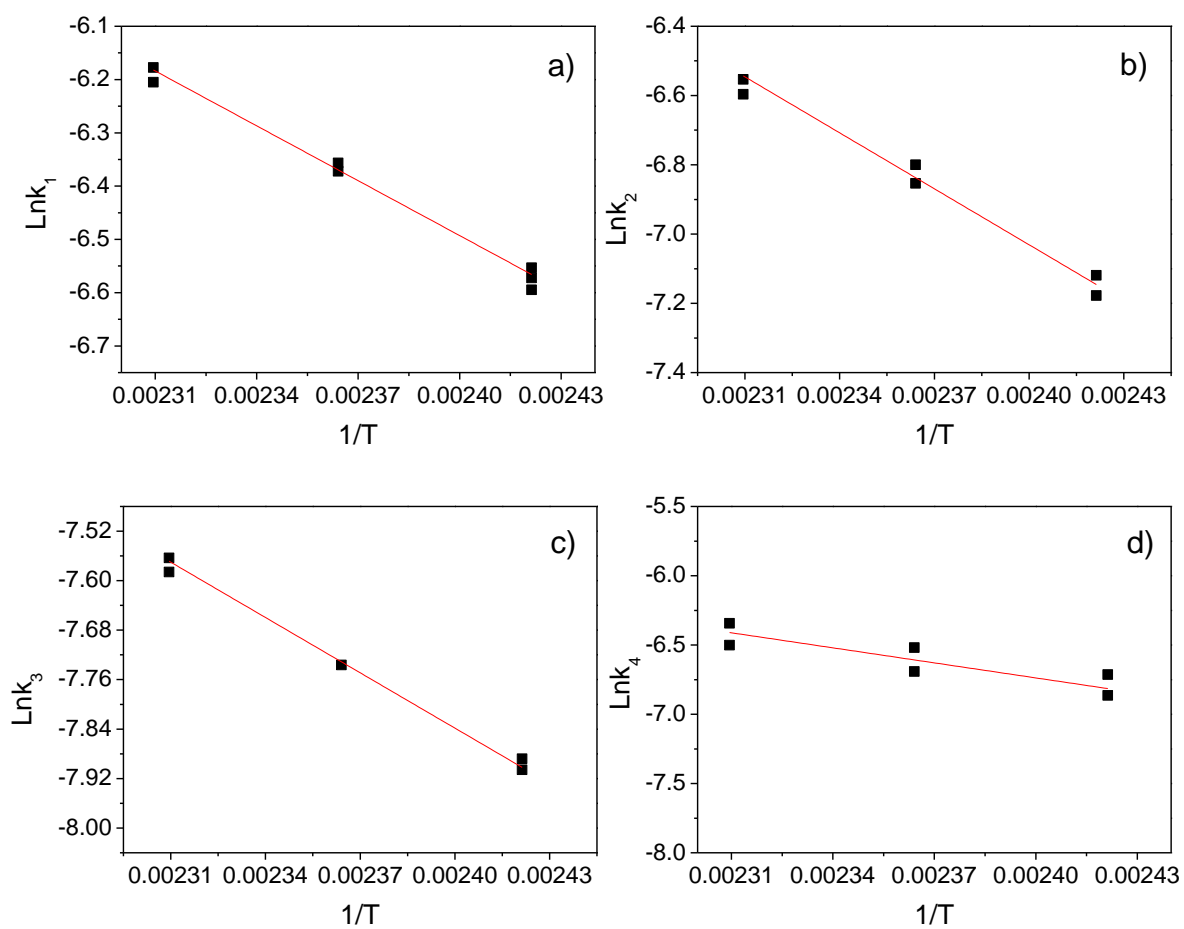


Figura 4.10. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 2.

a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 .

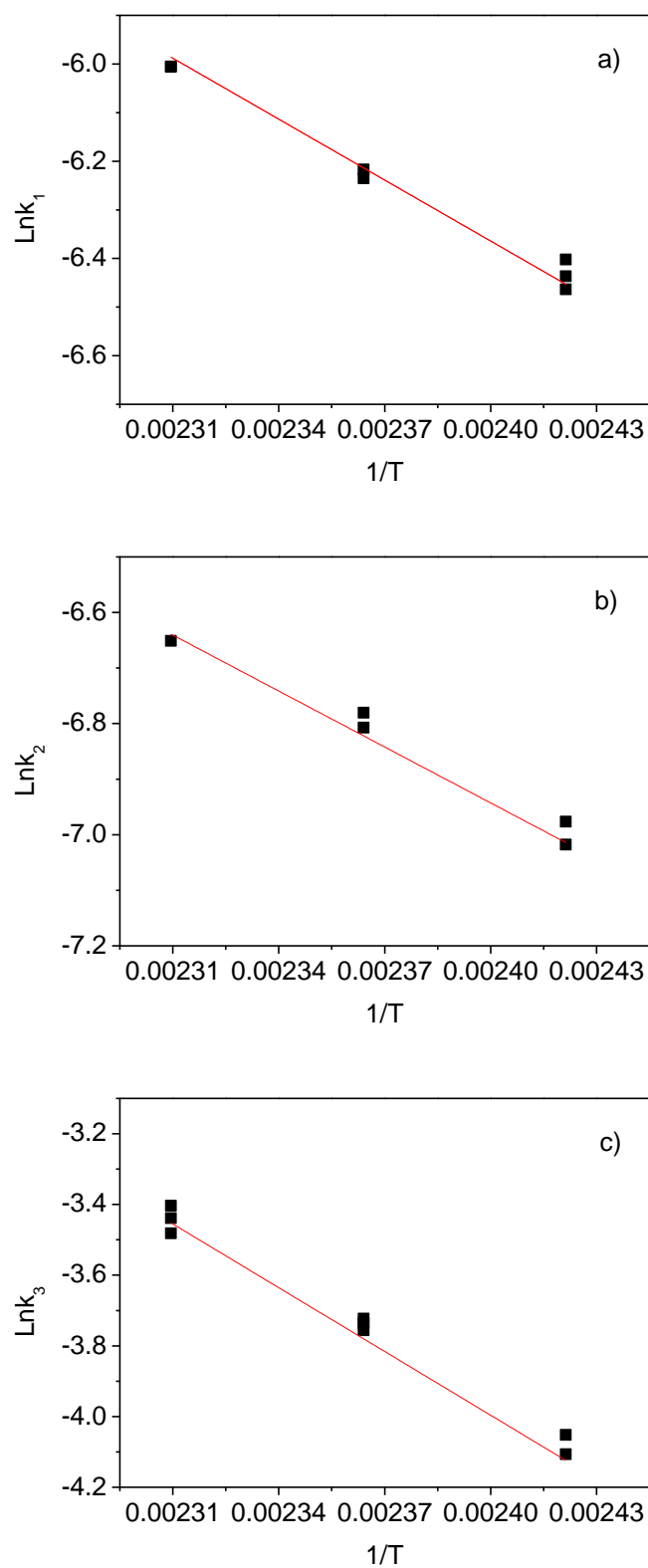


Figura 4.11. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 3.
a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 .

Tabla 4.11. Parámetros cinéticos por ajuste no lineal multiparamétrico a todos los datos experimentales.

Modelo	Parámetros cinéticos	Valor \pm error	SRQ	F ₉₅	AIC
1	$(E_a/R)_{k_1}$	$4,20 \cdot 10^3 \pm 4,10 \cdot 10^2$	3,86	$4,42 \cdot 10^3$	- 1294
	$\ln k_{10}$	$3,44 \pm 9,73 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$4,30 \cdot 10^3 \pm 1,40 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{20}$	$3,20 \pm 3,40$			
2	$(E_a/R)_{k_1}$	$4,20 \cdot 10^3 \pm 3,20 \cdot 10^2$	1,83	$6,83 \cdot 10^3$	-1514
	$\ln k_{10}$	$3,45 \pm 7,64 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$4,70 \cdot 10^3 \pm 2,50 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{20}$	$4,20 \pm 5,81$			
	$(E_a/R)_{k_3}$	$3,10 \cdot 10^3 \pm 3,80 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{30}$	$-1,16 \cdot 10^{-1} \pm 9,05$			
	$(E_a/R)_{k_4}$	$2,50 \cdot 10^3 \pm 1,50 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{40}$	$-1,34 \pm 3,47$			
3	$(E_a/R)_{k_1}$	$4,88 \cdot 10^3 \pm 3,84 \cdot 10^2$	1,87	$8,84 \cdot 10^3$	-1511
	$\ln k_{10}$	$5,25 \pm 9,10 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$5,16 \cdot 10^3 \pm 9,38 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{20}$	$5,36 \pm 2,21$			
	$(E_a/R)_{k_d}$	$4,23 \cdot 10^3 \pm 9,05 \cdot 10^2$			
	$\ln k_{d0}$	$6,15 \pm 2,14$			

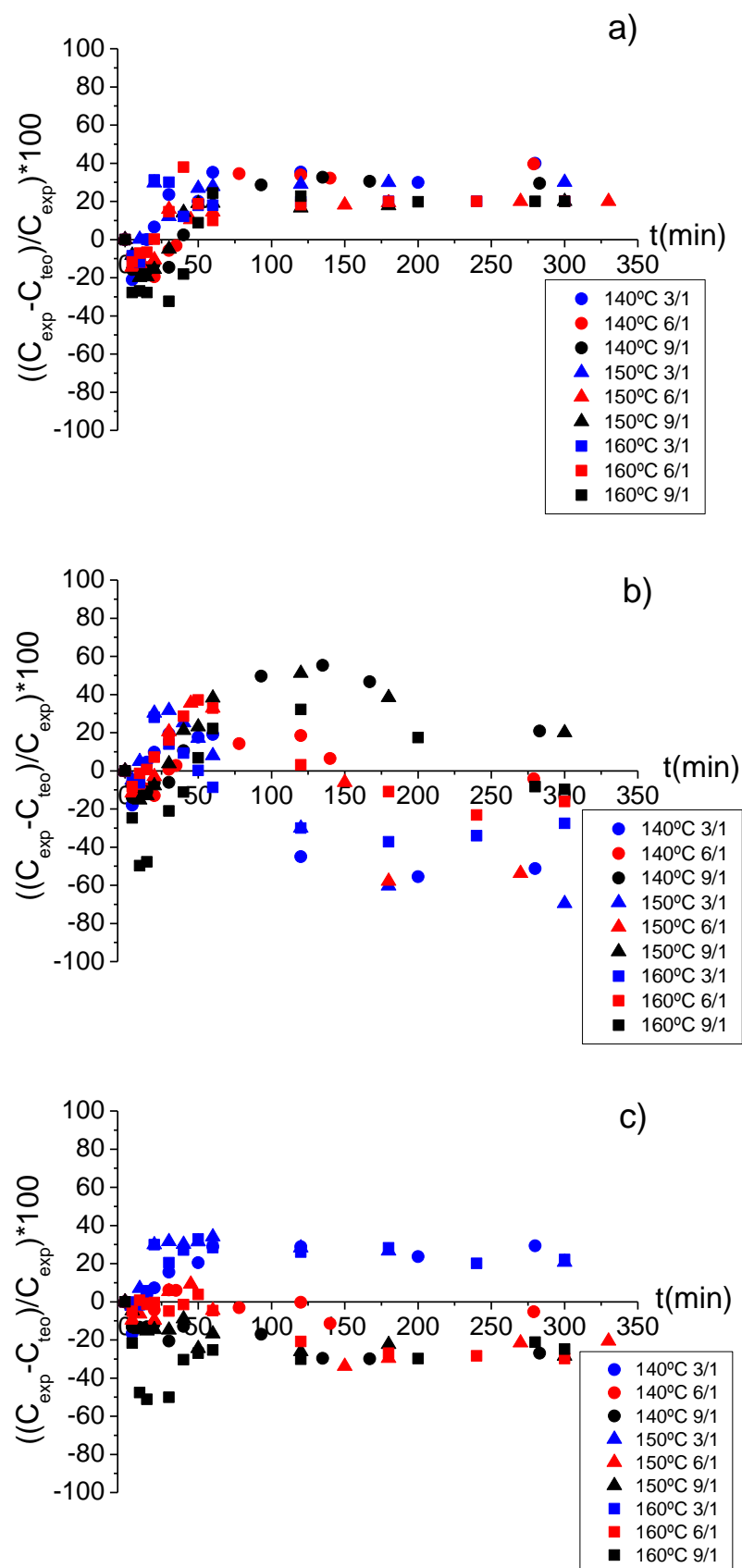


Figura 4.12. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al ácido cinámico.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

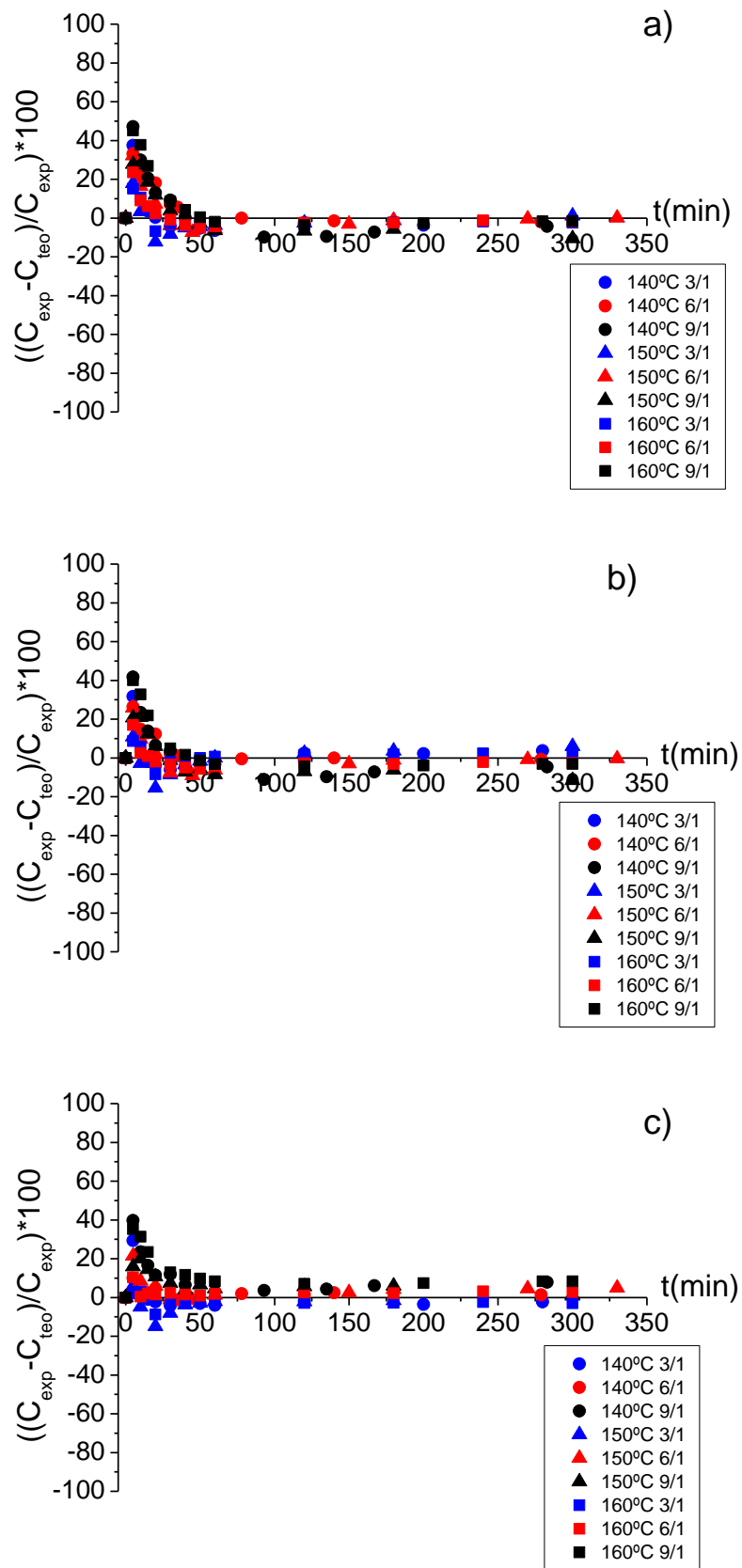


Figura 4.13. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al monoglicérido del ácido cinámico. a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

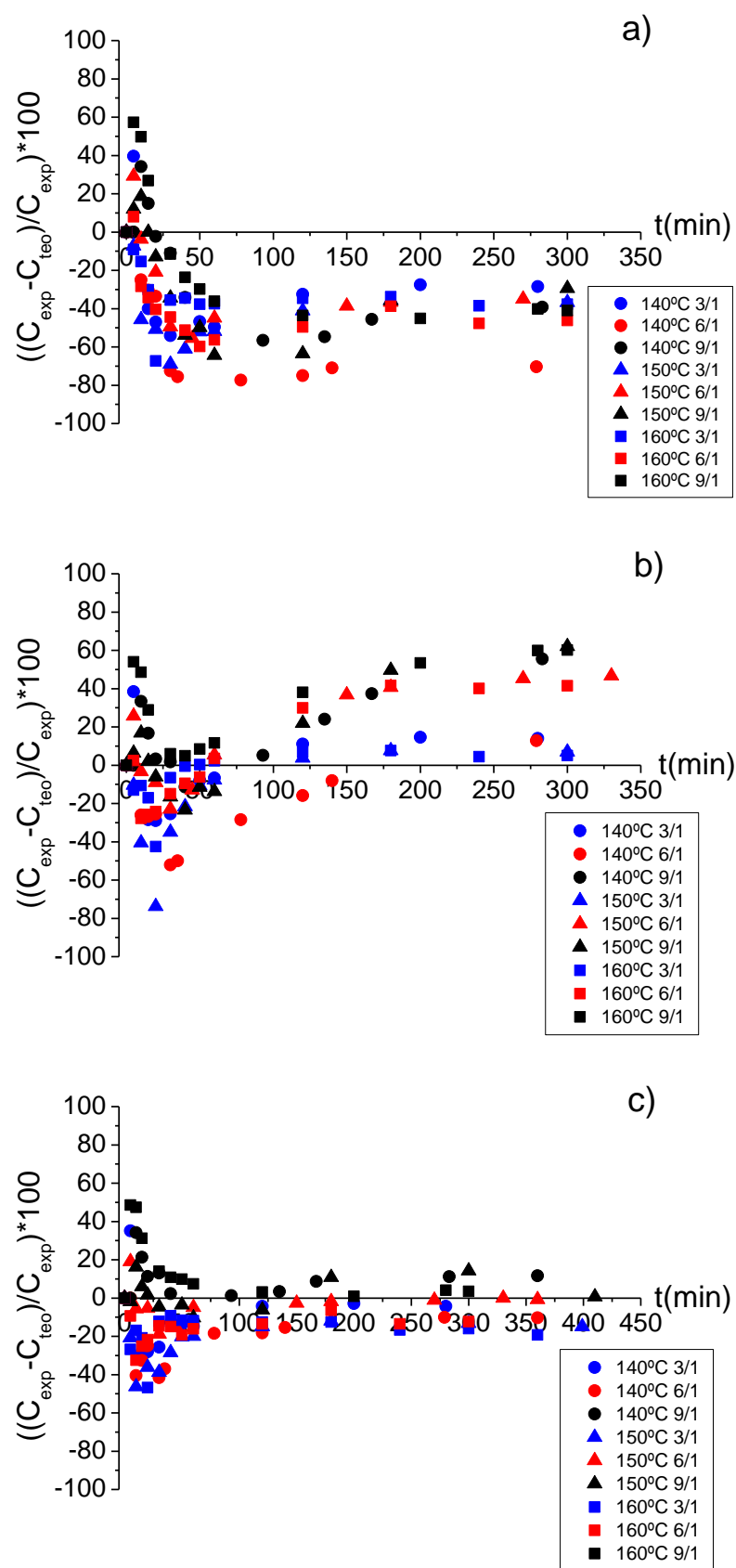


Figura 4.14. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al diglicérido del ácido cinámico.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

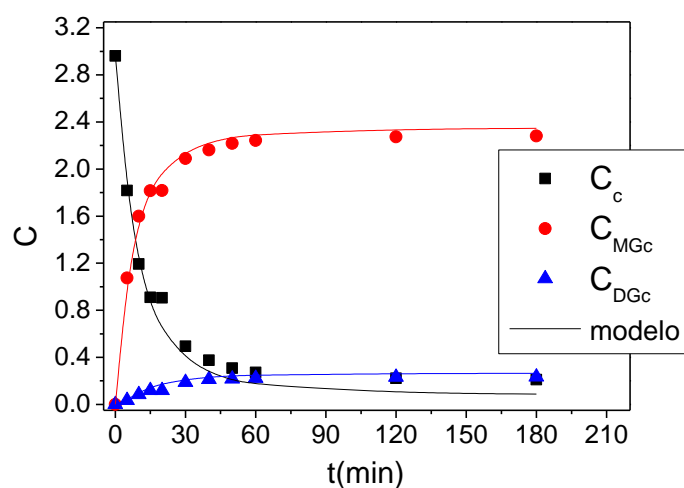


Figura 4.15. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC1 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$.

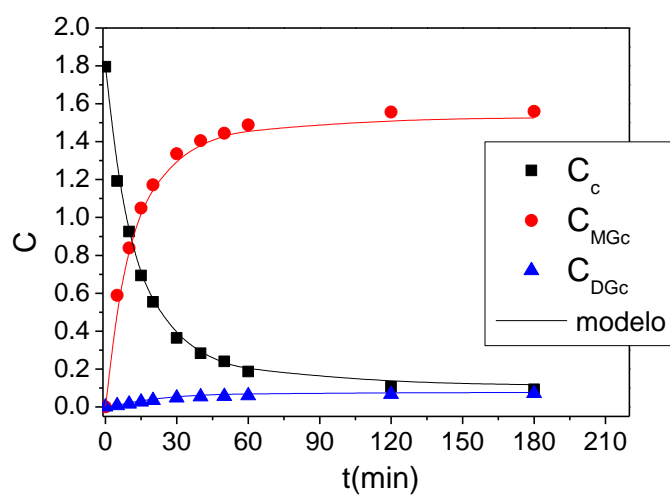


Figura 4.16. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC2 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

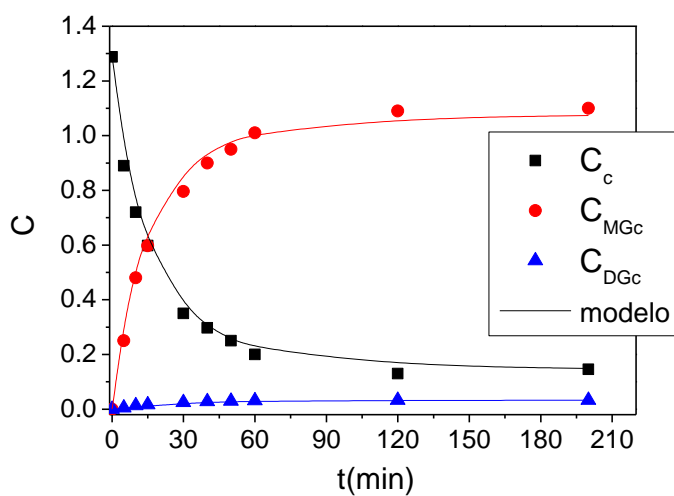


Figura 4.17. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC3 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=9/1$.

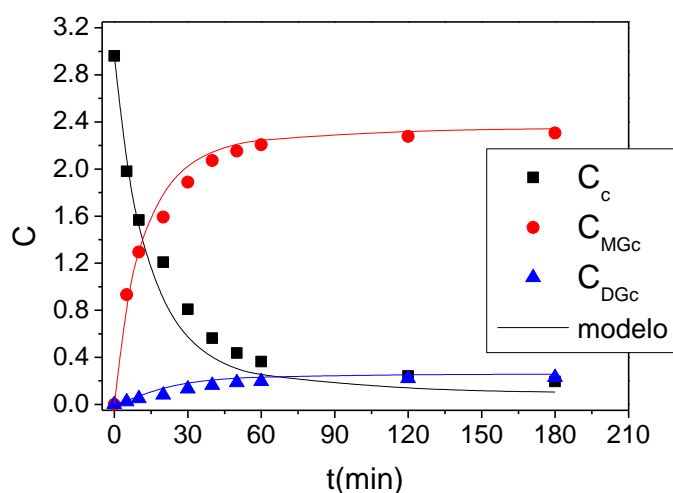


Figura 4.18. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC4 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$.

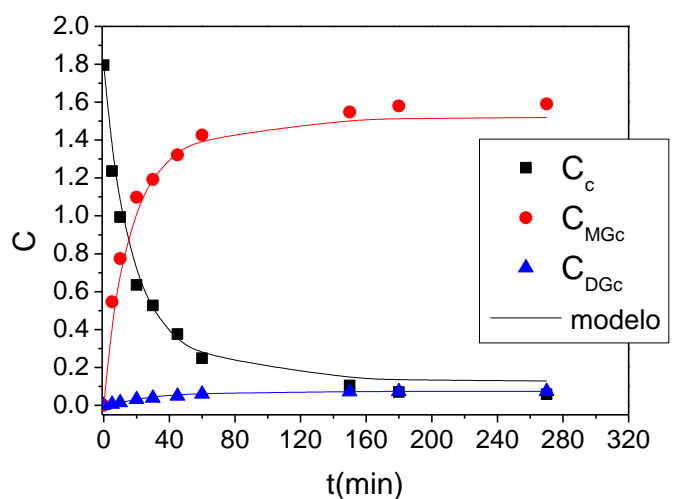


Figura 4.19. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC5 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

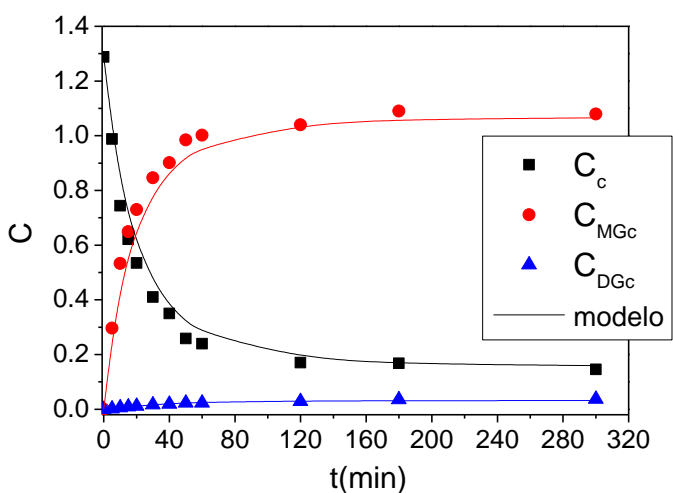


Figura 4.20. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC6 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=9/1$.

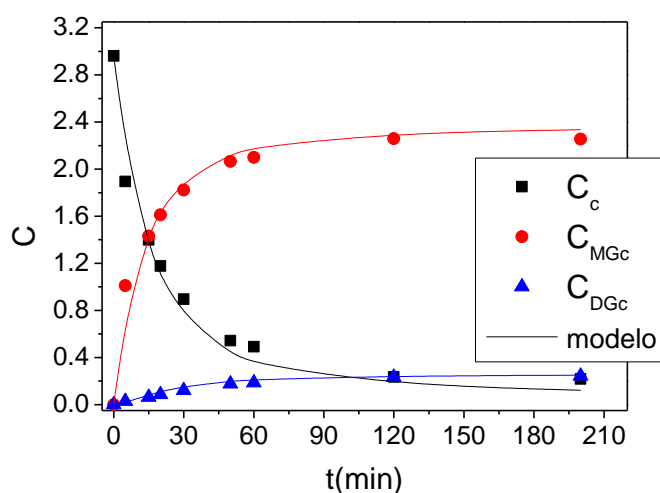


Figura 4.21. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC7 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=140^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$.

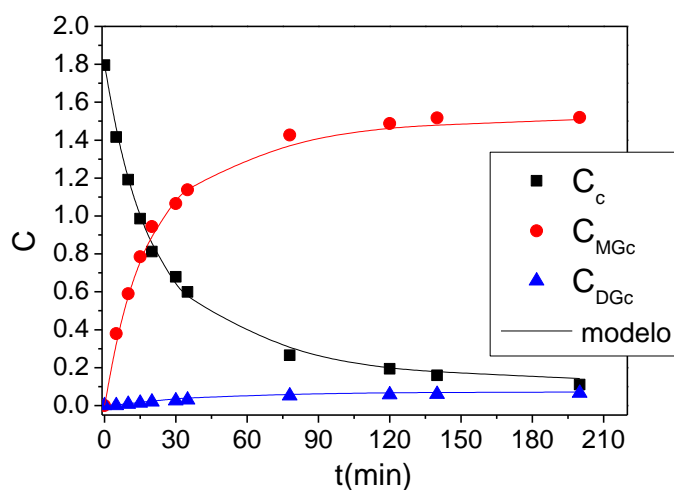


Figura 4.22. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC8 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=140^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

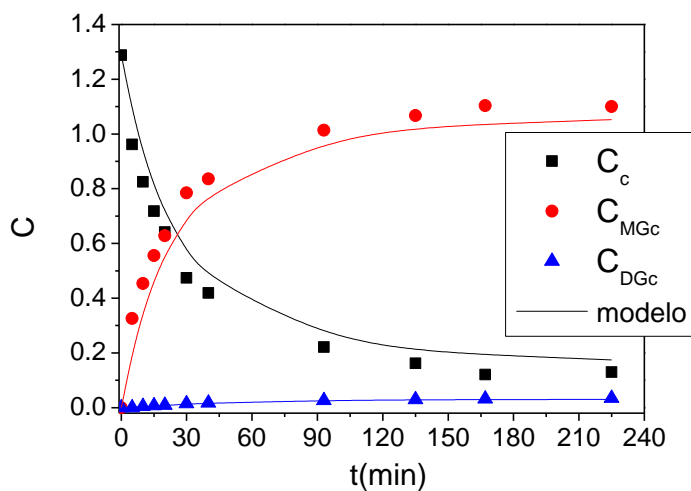


Figura 4.23. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HC9 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 3. Condiciones: $T=140^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=9/1$.

Tabla 4.12. Modelo y Parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_c \cdot C_G \cdot C_{Cat}$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_c \cdot C_{Cat}$ $r_3 = e^{\ln k_{d0} + E_{ad}/R \cdot T} \cdot C_{Ccat}$		$dC_c/dt = -r_1 - r_2$ $dC_{MG}/dt = r_1 - r_2$ $dC_{DG}/dt = r_2$ $dC_{CT}/dt = -r_3$		
Parametro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (K)} \pm \text{error}$	SRC	F
$k_1 \text{ (L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{cat})$	$5,25 \pm 9,10 \cdot 10^{-1}$	$4,88 \cdot 10^3 \pm 3,84 \cdot 10^2$	1,87	$8,84 \cdot 10^3$
$k_2 \text{ (L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{cat})$	$5,36 \pm 2,21$	$5,16 \cdot 10^3 \pm 9,38 \cdot 10^2$		
$k_d \text{ (min}^{-1})$	$6,15 \pm 2,14$	$4,23 \cdot 10^3 \pm 9,05 \cdot 10^2$		

La Tabla 4.13 muestra las constantes cinéticas obtenidas mediante la ecuación 3.3 y los parámetros cinéticos del modelo final, así como el parámetro E_a/R .

Como se puede observar, tanto en la Figura 4.11 como en la Tabla 4.13, las constantes cinéticas siguen la ecuación de Arrhenius y, por tanto, su valor es mayor cuanto mayor es la temperatura. Se puede apreciar que k_1 es mayor que k_2 , para cualquiera de las temperaturas estudiadas, demostrando que la velocidad de formación del monoglicérido es mayor que la del diglicérido. Este dato tiene sentido ya que es más fácil, desde el punto de vista estructural, que se forme una molécula de monoglicérido, por el número de hidroxilos primarios y la exposición de los mismos, y más aún si existe un exceso de glicerina. Por la concentración de catalizador, la desactivación es lenta. Además, es la reacción menos influenciada por la temperatura como muestra el parámetro E_a/R . La reacción de formación del diglicérido es la más afectada por un incremento en la temperatura por lo que es más beneficioso trabajar a temperaturas bajas (dentro del rango establecido), si lo que se quiere es obtener menos diglicérido y más monoglicérido.

Tabla 4.13. Constantes cinéticas y parámetro E_a/R , obtenidos a partir del modelo cinético elegido.

Constantes	T=140°C	T=150°C	T=160°C	E_a/R (K)
k_1	$1,40 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2,81 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$ $\pm 3,70 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$ $\pm 5,56 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^3$ $\pm 3,84 \cdot 10^2$
k_2	$8,02 \cdot 10^{-4}$ $\pm 4,90 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$ $\pm 8,20 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$ $\pm 6,23 \cdot 10^{-5}$	$5,16 \cdot 10^3$ $\pm 9,38 \cdot 10^2$
k_d	$1,69 \cdot 10^{-2}$ $\pm 8,82 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5,65 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,33 \cdot 10^{-3}$	$4,23 \cdot 10^3$ $\pm 9,05 \cdot 10^2$

4.3. ESTUDIO DE LA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ACIDO METOXICINAMICO.

4.3.1. Resultados Experimentales

De la misma manera que en apartados anteriores, se han llevado a cabo una serie de experimentos variando la concentración molar de los reactivos y la temperatura. En la Tabla 4.14 se recoge la serie de experimentos realizados para el ácido metoxicinámico. En las Tablas 4.15 a la 4.17 quedan reflejados los datos experimentales de cada una de las reacciones nombradas en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Condiciones de operación de los experimentos. Esterificación catalítica (PTSA) del ácido metoxicinámico. N (rpm) = 250, Q_{N_2} (L/min) = 0,2. Cantidad de catalizador: 1,2% en mol respecto del ácido.

EXPERIMENTO	T(°C)	C_d/C_m
HM1	170	3/1
HM2	170	6/1
HM3	160	3/1
HM4	160	6/1
HM5	150	6/1
HM6	150	9/1

Tabla 4.15. Resultados de los experimentos HM1 y HM2.

EXPERIMENTO HM1				EXPERIMENTO HM2			
T=170°C, C _g /C _c =3/1				T=170°C, C _g /C _c =6/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	2,76	0,00	0,00	0	1,72	0,00	0,00
5	0,85	1,69	0,11	3	0,85	0,83	0,02
10	0,32	2,12	0,16	5	0,54	1,12	0,03
20	0,16	2,27	0,17	7	0,37	1,26	0,04
30	0,17	2,28	0,16	10	0,26	1,37	0,05
45	0,23	2,27	0,13	17	0,13	1,52	0,04
				20	0,13	1,48	0,06
				30	0,12	1,50	0,05
				45	0,11	1,52	0,05
				60	0,11	1,52	0,04

Tabla 4.16. Resultados de los experimentos HM3 y HM4.

EXPERIMENTO HM3				EXPERIMENTO HM4			
T=160°C, C _g /C _c =3/1				T=160°C, C _g /C _c =6/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	2,76	0,00	0,00	0	1,72	0,00	0,00
1	2,10	0,62	0,02	5	0,64	1,02	0,03
3	1,42	1,23	0,06	10	0,38	1,25	0,04
7	0,78	1,76	0,11	15	0,16	1,44	0,06
10	0,53	1,95	0,14	30	0,09	1,52	0,06
15	0,36	2,09	0,16	45	0,08	1,53	0,06
20	0,26	2,17	0,17	60	0,16	1,46	0,05
30	0,21	2,24	0,16	120	0,15	1,50	0,03
40	0,22	2,24	0,15				
50	0,23	2,26	0,14				

Tabla 4.17. Resultados de los experimentos HM5 y HM6.

EXPERIMENTO HM5				EXPERIMENTO HM6			
T=150°C, C _g /C _c =6/1				T=150°C, C _g /C _c =9/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,72	0,00	0,00	0	1,25	0,00	0,00
2	1,42	0,30	0,00	5	0,74	0,49	0,01
4	1,11	0,59	0,01	10	0,46	0,75	0,02
6	0,87	0,81	0,02	15	0,35	0,87	0,02
8	0,71	0,96	0,03	30	0,13	1,06	0,03
15	0,43	1,21	0,04	45	0,07	1,12	0,03
21	0,28	1,34	0,05	60	0,04	1,14	0,03
30	0,16	1,44	0,06	120	0,04	1,15	0,03
40	0,11	1,48	0,07				
50	0,09	1,50	0,06				
60	0,07	1,52	0,07				
135	0,09	1,54	0,04				

En las Figuras 4.24 y 4.25 se muestra la selectividad y el rendimiento (según las ecuaciones [3.1] y [3.2]) a mono y diglicérido de la reacción catalítica homogénea (PTSA) de esterificación de ácido metoxicinámico con glicerina variando la temperatura y la relación molar de los reactivos. Como se puede observar, la evolución de los datos es muy similar a la obtenida para el caso del ácido cinámico (Figuras 4.7 y 4.8).

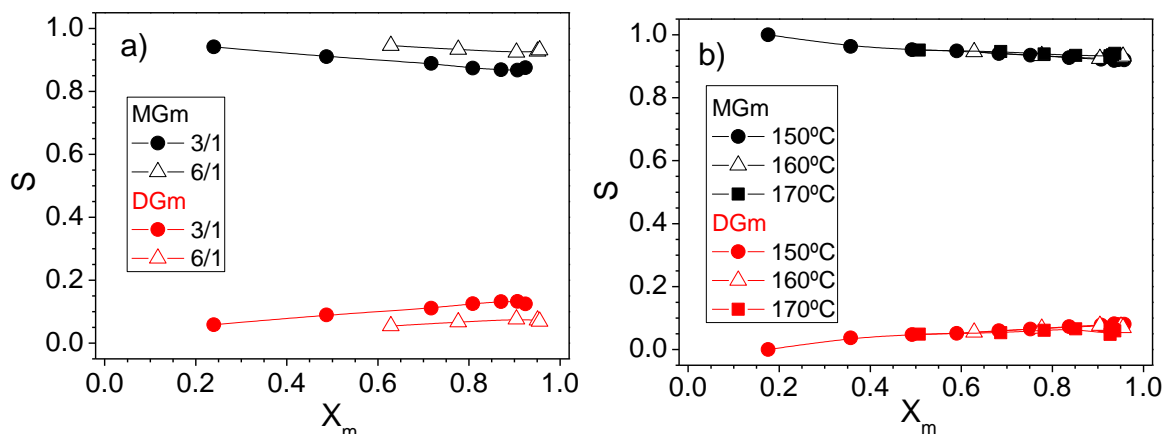


Figura 4.24. Selectividad a mono y diglicérido de la reacción de esterificación catalítica homogénea (PTSA) del ácido metoxicinámico con glicerina variando C_g/C_c y T .
a) $T=160^\circ\text{C}$, b) $C_g/C_c = 6/1$.

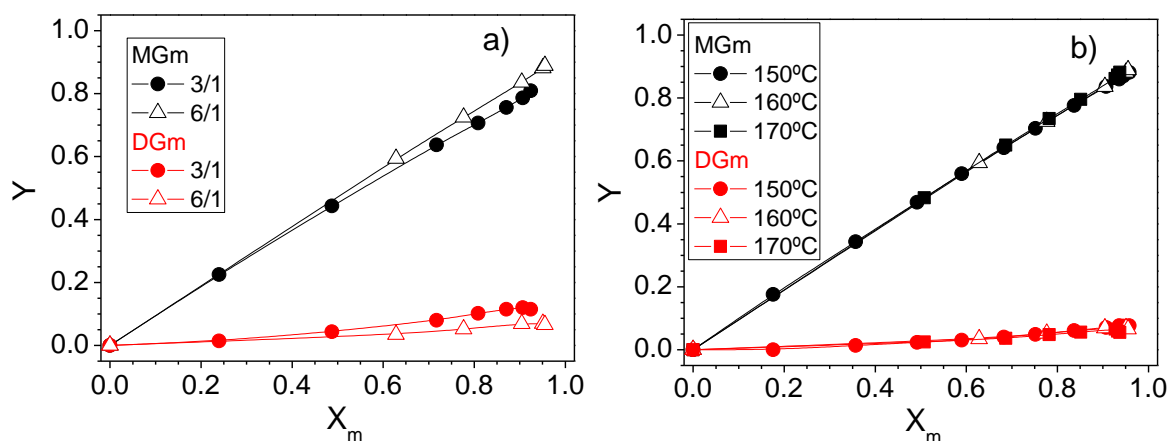


Figura 4.25. Rendimiento a mono y diglicérido de la reacción de esterificación catalítica homogénea (PTSA) del ácido metoxicinámico con glicerina variando C_g/C_c y T .
a) $T=160^\circ\text{C}$, b) $C_g/C_c = 6/1$.

4.3.2. Determinación del Modelo Cinético

En este apartado se ha determinado un modelo cinético que explique, con la mayor exactitud posible, los datos experimentales obtenidos. Se ha seguido el mismo procedimiento que en apartados anteriores.

Esquemas de reacción propuestos

Se han propuesto distintos esquemas posibles de reacción con sus ecuaciones que quedan reflejados en las Tablas 4.18 y 4.19. Hay que indicar que se han propuesto dichos esquemas de reacción de acuerdo a los resultados que se han obtenido para la cinética de la esterificación del ácido cinámico, donde los esquemas de reacción que contemplan una reacción de glicerolisis son descartados.

En el modelo 1 se han considerado dos reacciones de esterificación en serie. El monoglicérido se produce mediante la esterificación del ácido y la glicerina. A su vez, el monoglicérido reacciona con una molécula de ácido metoxi-cinámico para dar diglicérido y agua. En el modelo 2 el esquema de reacción es igual que en el modelo 1, únicamente se ha considerado la desactivación del catalizador. En el tercer modelo, se han propuesto dos reacciones de esterificación en serie, ambas reversibles, donde el ácido reacciona con la glicerina para dar monoglicérido y este último, con otra molécula de ácido para dar diglicérido.

Como ya se ha hecho en los casos anteriores, los experimentos se han realizado con un exceso de glicerina, para desplazar el equilibrio a la formación de productos y desfavorecer la formación de triglicérido. Es por ello que en todos los esquemas, no se ha considerado la formación de este compuesto.

Tabla 4.18. Esquemas de reacción propuestos.

Esquema	Descripción	Esquema de ecuaciones
A	Dos reacciones de esterificación en serie	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$
B	Dos reacciones de esterificación en serie con desactivación del catalizador	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$ $PTSA \xrightarrow{3} (PTSA)_D$
C	Dos reacciones de esterificación en serie, reversibles.	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + W \xrightarrow{2} A + G$ $MG + A \xrightarrow{3} DG + W$ $DG + W \xrightarrow{4} MG + A$

Table 4.19. Modelos cinéticos probados para la esterificación catalítica homogénea de ácido metoxicinámico y glicerina.

Modelo	Esquema	Ecuaciones cinéticas	Parámetros cinéticos
1	A	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$	k_1 k_2
2	B	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$ $\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$	k_1 k_2 k_d
3	C	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} + k_3 C_{Cat} C_{MG} C_W + k_4 C_{Cat} C_{DG} C_W$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G + k_4 C_{Cat} C_{DG} C_W - k_3 C_{Cat} C_{MG} C_W - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_4 C_{Cat} C_{DG} C_W$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_3 C_{Cat} C_{MG} C_W$	k_1 k_2 k_3 k_4

Resultados cinéticos

Las Figuras 4.26 a la 4.28 muestran la influencia de la temperatura en las constantes cinéticas para cada modelo probado. En la Tabla 4.20, se muestran los parámetros cinéticos, así como los parámetros estadísticos (SRC, $F_{95\%}$, AIC), de cada uno de los modelos. Tanto en el modelo 1 como en el 3, los errores son, en la mayoría de los casos, de la misma magnitud que el parámetro o superiores. Esto es una razón estadística de peso para descartarlos como posibles modelos. Se puede decir que el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo 2, lo que también está de acuerdo con la observación inicial de que el catalizador se desactivaba. Desde el punto de vista estadístico, la suma de residuos al cuadrado (SQR) en el caso del modelo 2 es la menor de todas, la F_{95} de Fischer es la más elevada y el criterio de información de Akaike (AIC) es el más bajo, sugiriendo, por tanto, este criterio de información que el modelo 2 es el mejor de los propuestos para ajustarse a los datos disponibles. Desde el punto de vista físico, en el caso del modelo 2, las constantes cinéticas tienen siempre valores positivos con errores aceptables y las energías de activación se mueven en rangos de valores adecuados.

Las Figuras 4.29 a la 4.31 representan el error residual en el ajuste de cada modelo cinético. De manera general, se puede decir que los tres modelos muestran un error residual similar para el caso del ajuste al monoglicérido. No obstante, existen pequeñas diferencias que llevan a la elección del modelo 2. Como se puede observar, el error residual del ajuste al ácido metoxicinámico del modelo 1, presenta una ligera tendencia y, en el caso del modelo 3, existe una mayor dispersión de los datos en torno al eje de abscisas. Analizando el error en el ajuste al diglicérido, se puede decir que el modelo 2 es el que mejor ajusta, presentando una menor tendencia. Finalmente, las Figuras 4.32 a la 4.37, recogen el ajuste multiparamétrico a los datos experimentales del modelo 2 y la Tabla 4.21 muestra el modelo cinético final.

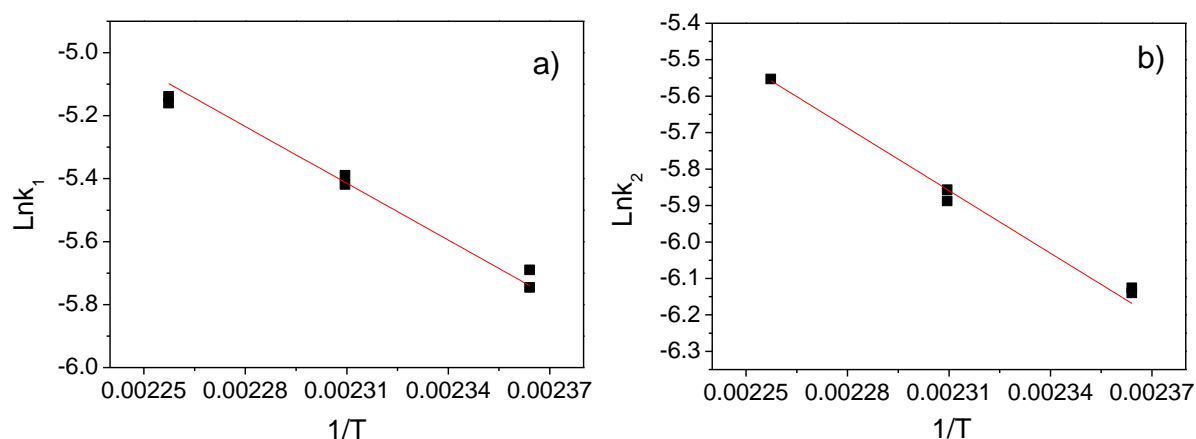


Figura 4.26. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 1.
a) k_1 , b) k_2 .

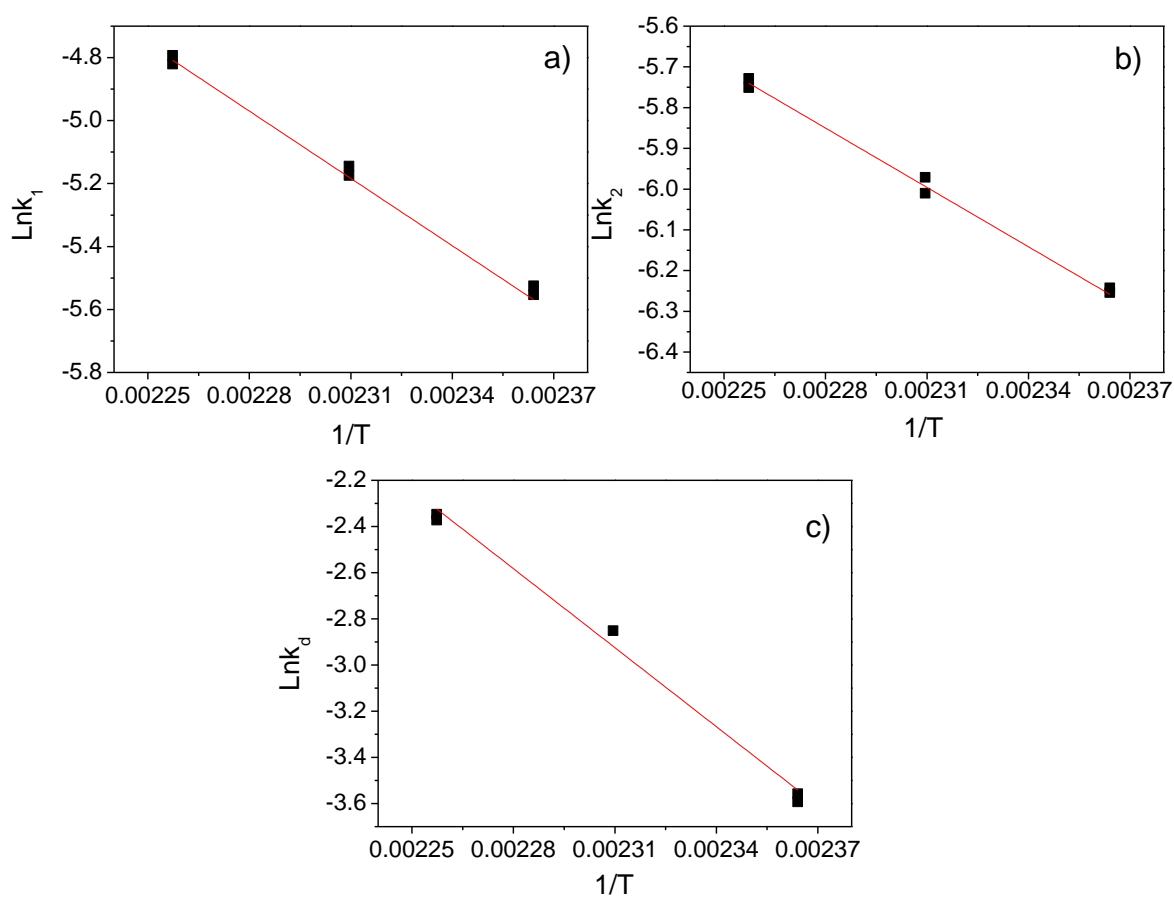


Figura 4.27. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 2.
a) k_1 , b) k_2 , c) k_d .

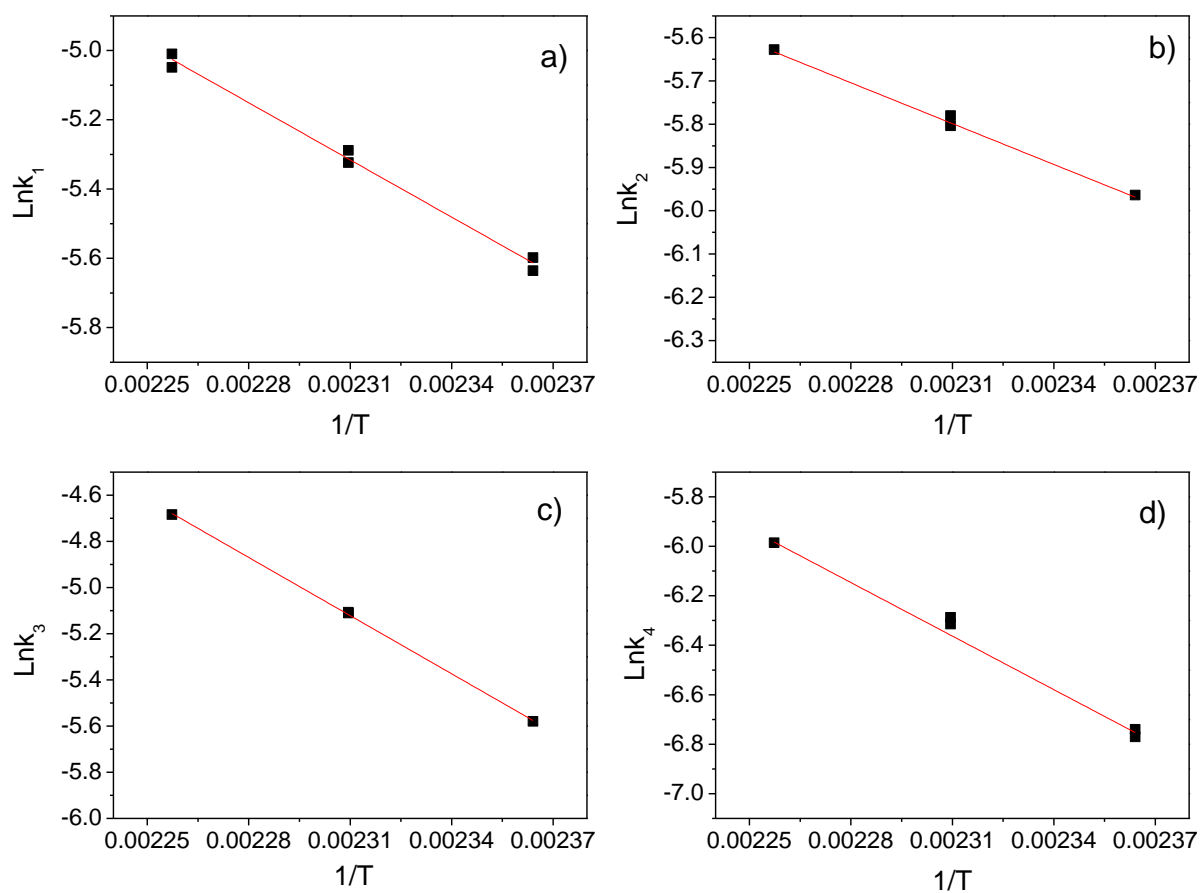


Figura 4.28. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 3.
a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 .

Table 4.20. Parámetros cinéticos por ajuste no lineal multiparamétrico.

Modelo	Parámetros cinéticos	Valor \pm error	SRQ	F ₉₅	AIC
1	$(E_a/R)_{k_1}$	$6,50 \cdot 10^3 \pm 4,20 \cdot 10^2$	$5,90 \cdot 10^{-1}$	$8,29 \cdot 10^3$	-921,5
	$\ln k_{10}$	$9,49 \pm 9,60 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$4,10 \cdot 10^3 \pm 1,60 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{20}$	$3,41 \pm 3,64$			
2	$(E_a/R)_{k_1}$	$7,79 \cdot 10^3 \pm 3,40 \cdot 10^2$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^4$	- 1111
	$\ln k_{10}$	$1,28 \cdot 10^1 \pm 7,91 \cdot 10^{-1}$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$5,01 \cdot 10^3 \pm 1,17 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{20}$	$5,55 \pm 2,68$			
	$(E_a/R)_{k_d}$	$1,19 \cdot 10^4 \pm 1,03 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{d0}$	$2,47 \cdot 10^1 \pm 2,36$			
3	$(E_a/R)_{k_1}$	$7,20 \cdot 10^3 \pm 8,70 \cdot 10^2$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$1,38 \cdot 10^3$	-1027
	$\ln k_{10}$	$1,15 \cdot 10^1 \pm 2,02$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$7,10 \cdot 10^3 \pm 6,80 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{20}$	$1,06 \cdot 10^1 \pm 1,56 \cdot 10^1$			
	$(E_a/R)_{k_3}$	$2,20 \cdot 10^3 \pm 1,10 \cdot 10^4$			
	$\ln k_{30}$	$1,19 \cdot 10^{-1} \pm 2,54 \cdot 10^1$			
	$(E_a/R)_{k_4}$	$1,80 \cdot 10^3 \pm 4,40 \cdot 10^3$			
	$\ln k_{40}$	$-2,24 \pm 1,02 \cdot 10^1$			

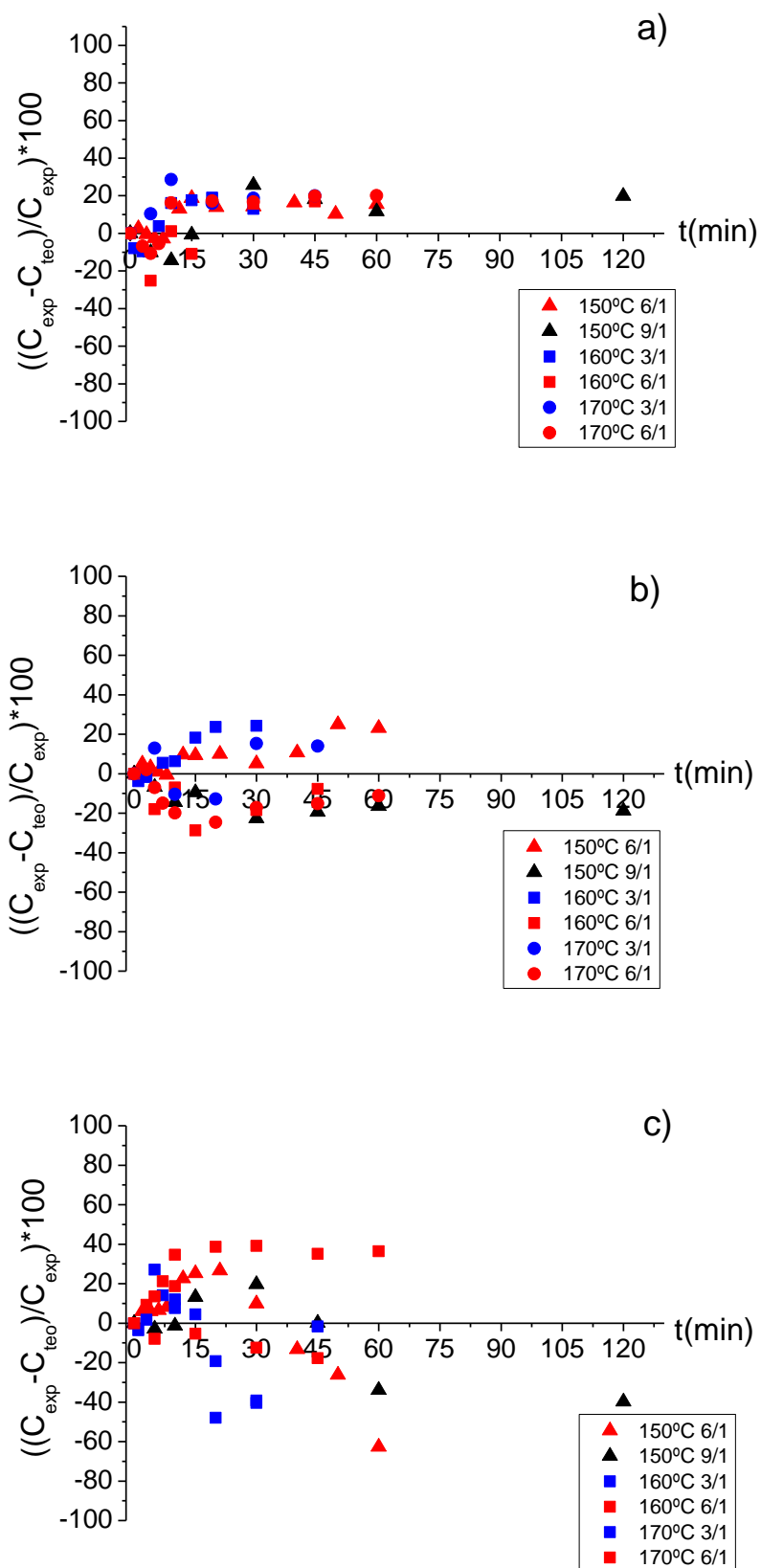


Figura 4.29. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al ácido cinámico.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

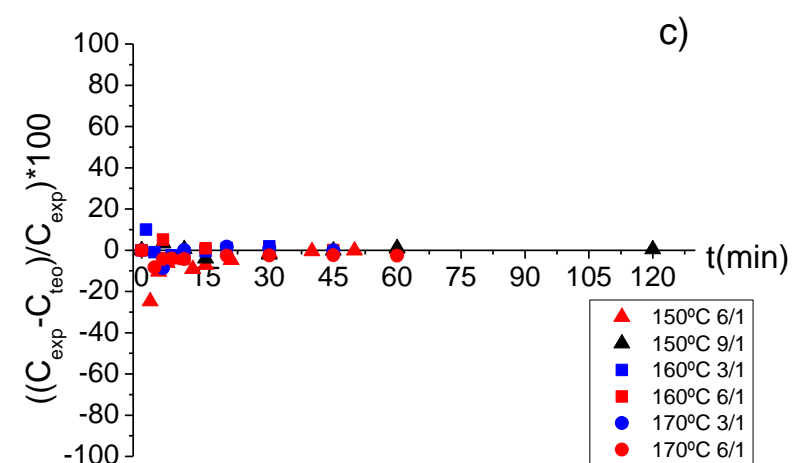
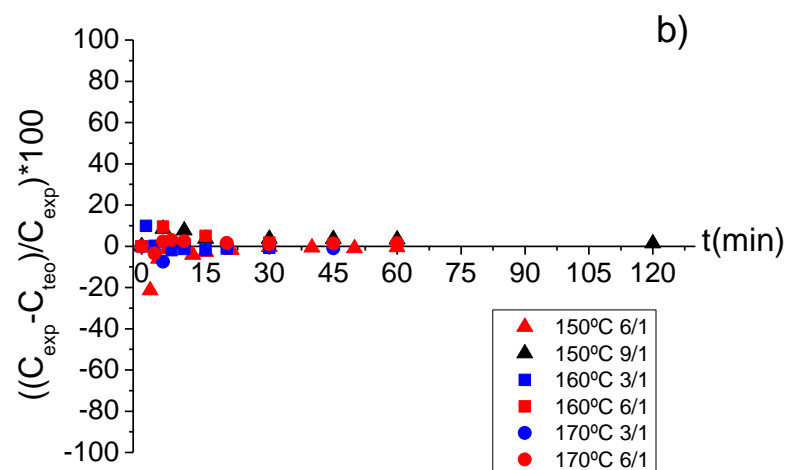
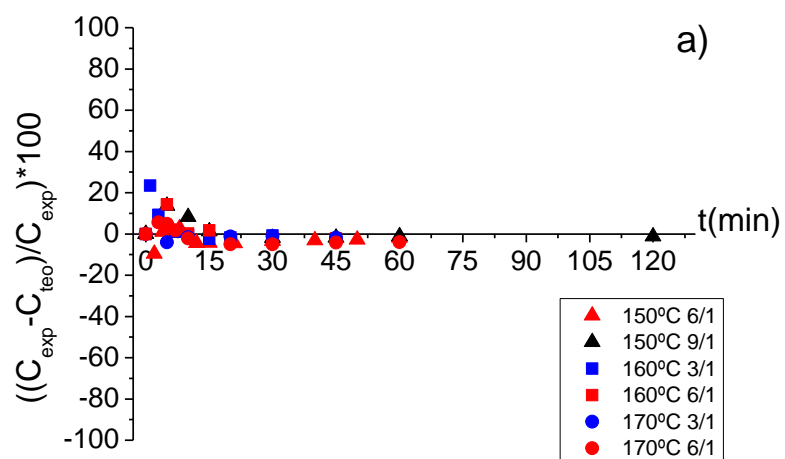


Figura 4.30. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al monoglicérido del ácido cinámico. a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

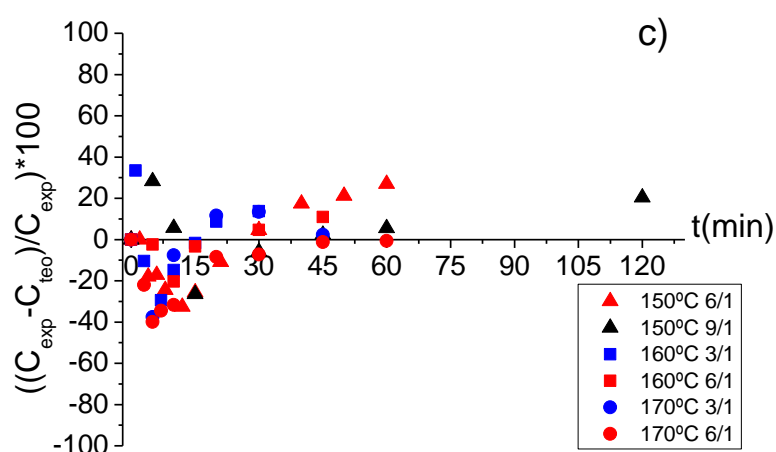
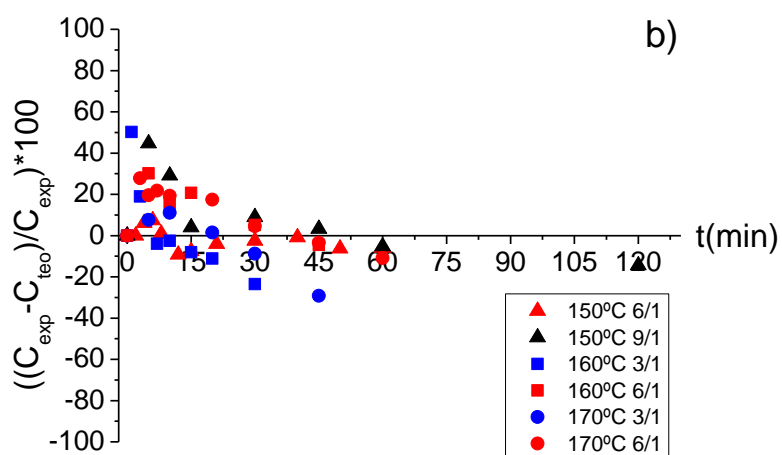
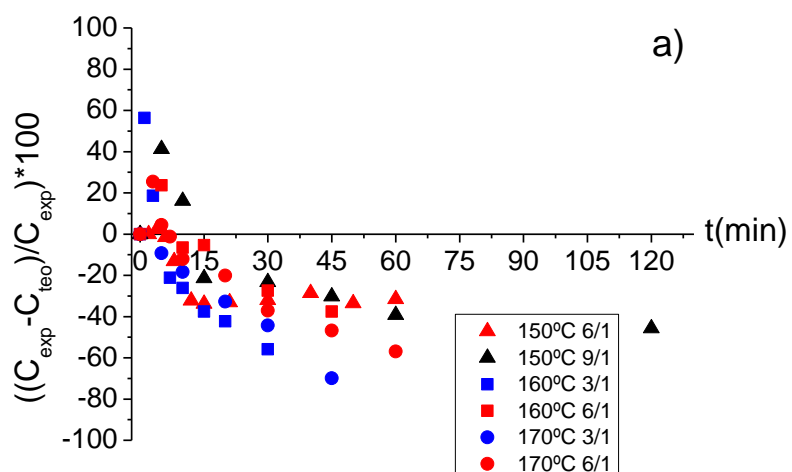


Figura 4.31. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al diglicérido del ácido cinámico.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

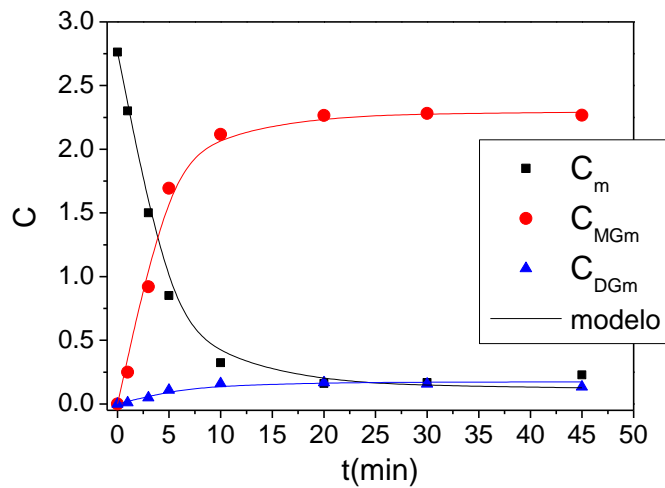


Figura 4.32. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HM1 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=170^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$.

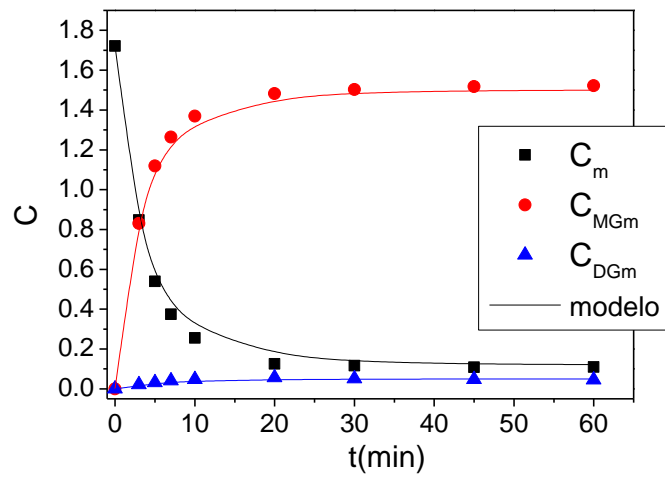


Figura 4.33. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HM2 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=170^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

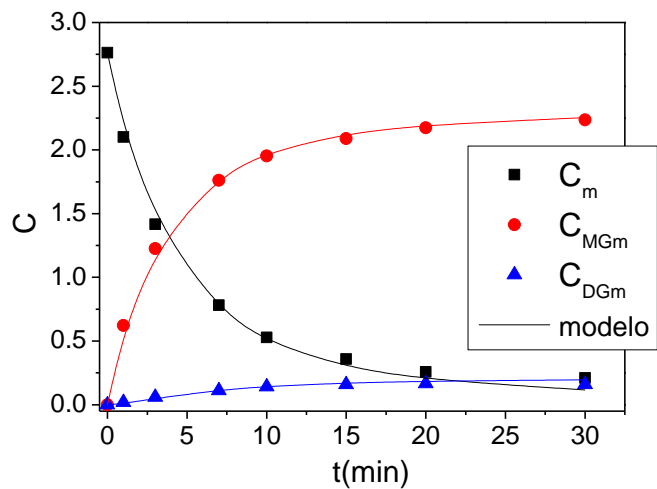


Figura 4.34. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HM3 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$.

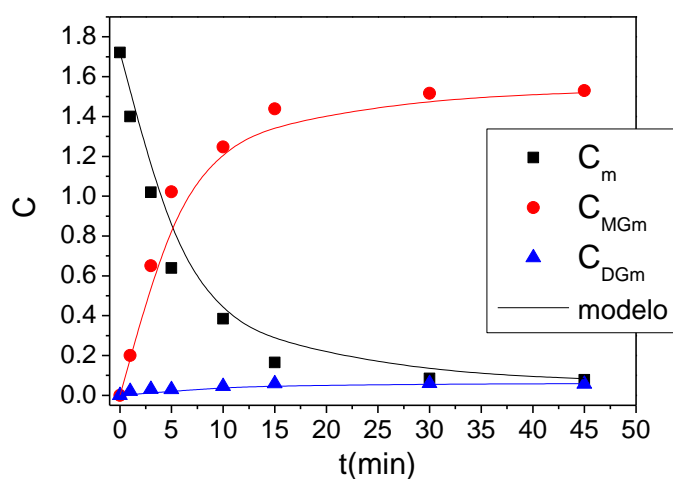


Figura 4.35. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HM4 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

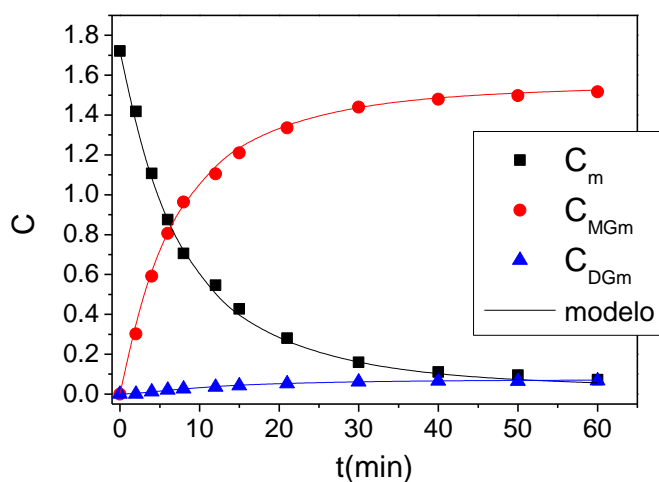


Figura 4.36. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HM5 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

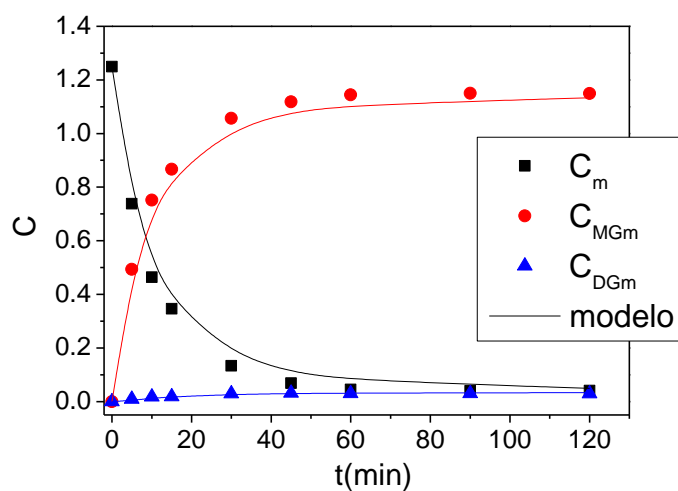


Figura 4.37. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HM6 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=9/1$.

Tabla 4.21. Modelo y Parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_c \cdot C_G \cdot C_{CT}$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_c \cdot C_{CT}$ $r_3 = e^{\ln k_{d0} + E_{ad}/R \cdot T} \cdot C_{CT}$		$dC_c/dt = -r_1 - r_2$ $dC_{MG}/dt = r_1 - r_2$ $dC_{DG}/dt = r_2$ $dC_{CT}/dt = -r_3$		
Parámetro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (K)} \pm \text{error}$	SRC	F
$k_1 \text{ (L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}})$	$1,28 \cdot 10^1 \pm 7,91 \cdot 10^{-1}$	$7,79 \cdot 10^3 \pm 3,40 \cdot 10^2$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^4$
$k_2 \text{ (L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}})$	$5,55 \pm 2,68$	$5,01 \cdot 10^3 \pm 1,17 \cdot 10^3$		
$k_d \text{ (min}^{-1})$	$2,47 \cdot 10^1 \pm 2,36$	$1,19 \cdot 10^4 \pm 1,03 \cdot 10^3$		

La Tabla 4.22 muestra las constantes cinéticas obtenidas mediante la ecuación [3.3] y los parámetros cinéticos del modelo final, así como el parámetro E_a/R .

Como ocurría en el caso de la reacción de esterificación catalítica de glicerina con ácido cinámico, las constantes cinéticas siguen la ecuación de Arrhenius y, por tanto, su valor es mayor cuanto mayor es la temperatura. De nuevo, se observa que la velocidad de formación del monoglicérido es mayor que la del diglicérido puesto que k_1 es mayor que k_2 para cualquiera de las temperaturas estudiadas, lo que, como se comentó antes, tiene que ver con la reactividad media del glicerol al monoglicérido, mayor que la de este último para formar diglicérido (por el tipo de grupos hidroxilo presente en cada caso y su número, que afecta a la probabilidad de la reacción). En este caso, la reacción de formación del monoglicérido se ve más afectada por los incrementos en la temperatura que la del diglicérido.

De igual manera que para la reacción del ácido cinámico, la desactivación del catalizador tendería a producirse más rápidamente que el resto de reacciones, siendo la velocidad de esta reacción menor solo por el hecho de que la concentración del catalizador es baja. Sin embargo, la desactivación es la reacción más afectada por la temperatura, a diferencia de lo que ocurría para el ácido cinámico, como muestra el parámetro E_a/R . Este es un primer indicio de que el ácido fenólico juega un cierto papel en la deactivación, aunque, en bibliografía, solo se ha probado el papel del alcohol en la desactivación, por formación de ésteres de los ácidos sulfónicos con los alcoholes (el éster sulfónico producido, al igual que las sales de los ácidos sulfónicos, no actuaría como catalizador).

Con estos resultados, se puede concluir que, a pesar de que la velocidad de formación de monoglicérido se vea favorecida por el incremento de la temperatura y, por tanto, se pudiera llegar a la máxima conversión a monoglicérido en menos tiempo, el incremento de temperatura afecta más al catalizador, favoreciendo la desactivación, como indica el parámetro E_a/R . Por este motivo, una temperatura alta supone que la reacción de esterificación de glicerina y ácido metoxicinámico en presencia de PTSA va más deprisa, pero este efecto activador de la temperatura en las reacciones de esterificación se ve reducido, en parte, por el hecho de que se pierde la actividad catalítica con mayor rapidez.

Tabla 4.22. Constantes cinéticas y parámetros E_a/R , obtenidos a partir del modelo cinético elegido.

Constantes	T=150°C	T=160°C	T=170°C	E_a/R (K)
k_1	$3,56 \cdot 10^{-3}$ $\pm 6,17 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$ $\pm 7,23 \cdot 10^{-6}$	$8,18 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,57 \cdot 10^{-4}$	$7,79 \cdot 10^3$ $\pm 3,40 \cdot 10^2$
k_2	$1,86 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,54 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$ $\pm 4,67 \cdot 10^{-5}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,32 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^3$ $\pm 1,17 \cdot 10^3$
k_d	$2,88 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,28 \cdot 10^{-3}$	$5,53 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3,22 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^4$ $\pm 1,03 \cdot 10^3$

4.4. DISCUSION Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Siguiendo el mismo razonamiento que en el apartado 3.4, se han comparado los modelos cinéticos obtenidos para las esterificaciones catalíticas homogéneas de glicerina con el ácido cinámico y el ácido metoxicinámico. De nuevo, los esquemas de reacción y las ecuaciones cinéticas de ambos procesos coinciden. Por este motivo, se ha realizado una comparación de las constantes cinéticas obtenidas para ambos modelos cinéticos, con el objeto de poder determinar si existen diferencias significativas entre ellas y concluir si se puede o no aplicar la misma cinética para ambas reacciones de esterificación. Las Tablas 4.23 y 4.24 muestran los valores de las constantes cinéticas obtenidas mediante la ecuación [3.3] y los valores del factor preexponencial y la E_a , estimados mediante el ajuste multiparamétrico de cada modelo.

En la Figura 4.38 se representa el logaritmo neperiano de dichas constantes cinéticas frente a la inversa de la temperatura. Se puede observar que las constantes de ambos modelos, siguen la ecuación de Arrhenius. Como se muestra en las Tablas 4.23 y 4.24 y se refleja en la Figura 4.38, existen claras diferencias en los valores de todas las constantes cinéticas, siendo de mayor valor las pertenecientes al modelo cinético del ácido p-metoxicinámico. Esto ratifica que la velocidad de reacción de esterificación de dicho ácido es mayor que la del ácido cinámico cuando este se activa con catalizadores ácidos, como el PTSA. En las Figuras 4.39 y 4.40, se compara la evolución de la concentración de ácido cinámico y la de metoxicinámico en función del tiempo de reacción, para dos temperaturas y dos relaciones molares glicerina/ácido distintas. A diferencia de lo que ocurriría para el caso de la esterificación térmica, se observa que la evolución de la concentración con respecto al tiempo es distinta para ambos ácidos. Se puede apreciar que, para las dos temperaturas expuestas, existe una caída más brusca de la concentración en el caso del ácido metoxicinámico, lo que indica una mayor velocidad de reacción. Se puede concluir que las esterificaciones del ácido cinámico y metoxicinámico siguen un modelo cinético distinto, en contraposición a lo que sucede cuando las esterificaciones se llevan por vía térmica.

No obstante, en ambos casos (para el ácido cinámico y el metoxycinámico) se sigue una cinética de orden 1 con respecto a cada reaccionante y de orden global 2, asumiendo desactivación del catalizador.

No existe mucha información bibliográfica para el caso de las reacciones llevadas a cabo en el presente trabajo. Como ya se ha comentado, ambas reacciones de esterificación catalíticas son realizadas en ausencia de disolvente, para ello se ha trabajado en unos intervalos de temperatura y relación molar (glicerina/ácido) en los que los ácidos se disuelven en el medio de reacción. Holser (2008) propuso las mismas reacciones de esterificación en presencia de PTSA como catalizador, pero con tolueno como disolvente. En este caso, es posible reducir la temperatura de trabajo hasta 110° C gracias a la presencia del tolueno, pero, a cambio, es necesario un reflujo que evite la pérdida del disolvente, además de los inconvenientes que supone la presencia del tolueno (mayor dilución de los reactivos, toxicidad del disolvente, necesidad de separación del disolvente y los productos, etc.). Para ambas reacciones (con y sin disolvente), el medio de reacción es homogéneo. Este autor llevó a cabo la reacción a una temperatura de 110° C y una relación molar 2/1 (glicerina/ácido) únicamente, por lo que el modelo cinético que plantea no puede ser aplicado para otras condiciones. Los esquemas de reacción para ambos ácidos propuestos por Holser coinciden con los del presente trabajo en lo que se refiere a las reacciones de esterificación (dos reacciones de esterificación en serie en las que se produce mono y diglicéridos). Sin embargo, las ecuaciones cinéticas propuestas por el citado autor difieren de las descritas en esta Tesis. Holser no tuvo en cuenta la concentración de glicerina en la velocidad de formación del monoglicérido, ya que supuso que, al transferirse a la fase ácida o de reacción, se mantenía constante en su valor de máxima solubilidad y, por tanto, no dependía de la misma. Esto implica que el catalizador, aromático, se disuelve en el tolueno. En el presente trabajo se ha comprobado que se trabaja en una sola fase, por lo que las concentraciones de ambos reactivos son variables a lo largo de la reacción. Tampoco tuvo en cuenta la concentración de ácido en la formación del diglicérido ni la concentración de catalizador en la cinética, además de no contemplar la desactivación del catalizador. El modelo propuesto por Holser sigue una cinética de orden global 1. Otros autores, como Berrios y col. (2007) tampoco

tuvieron en cuenta la concentración del catalizador en la cinética de su reacción propuesta. En este caso se estudió la reacción de esterificación de metanol con ácidos grasos en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Los valores de las constantes cinéticas de los modelos propuestos por Holser, para ambos ácidos, se muestran en la Tabla 4.25. Según este autor, los valores, tanto para k_1 como para k_2 de ambos ácidos, son muy parecidos. Esta afirmación está justificada por la estructura similar que poseen ambos. En la presente Tesis no solo se considera la estructura química de ambos ácidos, sino también la influencia que ejerce el catalizador en cada reacción, como ya se ha comentado anteriormente, y el efecto de su desactivación.

La influencia que tiene el catalizador en la velocidad de la reacción puede observarse en la Tabla 4.26, donde se muestran los valores del parámetro E_a/R para la formación del mono y diglicéridos, tanto en la esterificación térmica como en la catalítica homogénea de ambos ácidos del presente trabajo. Claramente, la presencia del catalizador hace que la energía de activación disminuya considerablemente. Además, en la Tabla 4.26 se puede observar que, en el caso de la reacción catalítica homogénea, los parámetros E_a/R correspondientes a la formación del mono y diglicéridos del ácido metoxicinámico son mayores que las del ácido cinámico. Este hecho indica que la velocidad de reacción del ácido metoxicinámico se ve más influenciada por la temperatura, como demuestra la Figura 4.38. Lo mismo le ocurre al parámetro E_a/R perteneciente a la desactivación del catalizador, indicando que el catalizador en la reacción de esterificación de glicerina con ácido metoxicinámico, se desactiva más rápidamente. Por tanto, es importante controlar la temperatura, especialmente para el ácido metoxicinámico.

En resumen, el ácido p-metoxicinámico presenta una mayor reactividad que el cinámico cuando la esterificación transcurre por vía catalítica ácida. Este hecho podría deberse a que este ácido tiene un grupo moderadamente donador de electrones en posición para respecto del residuo propiónico (este grupo activaría el anillo aromático para sustituciones electrófilas en posiciones orto y para respecto del mismo). Este efecto donador se extendería hasta el grupo carbonilo a través del doble enlace externo al anillo, al estar este doble enlace en resonancia con el anillo. De esta forma se puede entender que el pK_a del ácido cinámico sea inferior (4,5) que el del p-metoxicinámico (4,9). Este es

un hecho curioso porque indicaría una menor reactividad del ácido p-metoxicinámico y, sin embargo, su esterificación térmica transcurre a la misma velocidad (mismo modelo cinético) que la del ácido cinámico. Al mismo tiempo, su menor acidez le hace más susceptible a actuar como donador de electrones, aceptando el protón del PTSA y activándose como carbocatión en la esterificación catalizada.

Tabla 4.23. Constantes cinéticas modelo 3. Esterificación con PTSA del ácido cinámico con glicerina.

Constantes	T=150°C	T=160°C
k_1	$1,86 \cdot 10^{-3} \pm 3,70 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-3} \pm 5,56 \cdot 10^{-5}$
k_2	$1,08 \cdot 10^{-3} \pm 8,20 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-3} \pm 6,23 \cdot 10^{-5}$
k_d	$2,16 \cdot 10^{-2} \pm 5,65 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-2} \pm 1,33 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.24. Constantes cinéticas modelo 2. Esterificación con PTSA del ácido metoxicinámico con glicerina.

Constantes	T=150°C	T=160°C
k_1	$3,56 \cdot 10^{-3} \pm 6,17 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-3} \pm 7,23 \cdot 10^{-6}$
k_2	$1,86 \cdot 10^{-3} \pm 1,54 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-3} \pm 4,67 \cdot 10^{-5}$
k_d	$2,88 \cdot 10^{-2} \pm 2,28 \cdot 10^{-3}$	$5,53 \cdot 10^{-2} \pm 1,25 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.25. Constantes cinéticas modelo propuesto por Holser (2008). Esterificación de glicerina con ácido cinámico y metoxicinámico. Condiciones: T=110°C, $C_B/C_C=2/1$, PTSA.

ACIDO	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$
Cinámico	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-4}$
Metoxicinámico	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$9,70 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.26. Comparación del parámetro E_a/R .

E_a/R (K)	Reacción Térmica		Reacción con PTSA	
	Cinámico	Metoxicinámico	Cinámico	Metoxicinámico
E_{a_1}/R	$9,89 \cdot 10^3 \pm 1,02 \cdot 10^2$		$4,88 \cdot 10^3 \pm 3,84 \cdot 10^2$	$7,79 \cdot 10^3 \pm 3,40 \cdot 10^2$
E_{a_2}/R	$9,19 \cdot 10^3 \pm 3,20 \cdot 10^2$		$5,16 \cdot 10^3 \pm 9,38 \cdot 10^2$	$5,01 \cdot 10^3 \pm 1,17 \cdot 10^3$
E_{a_d}/R			$4,23 \cdot 10^3 \pm 9,05 \cdot 10^2$	$1,19 \cdot 10^4 \pm 1,03 \cdot 10^3$

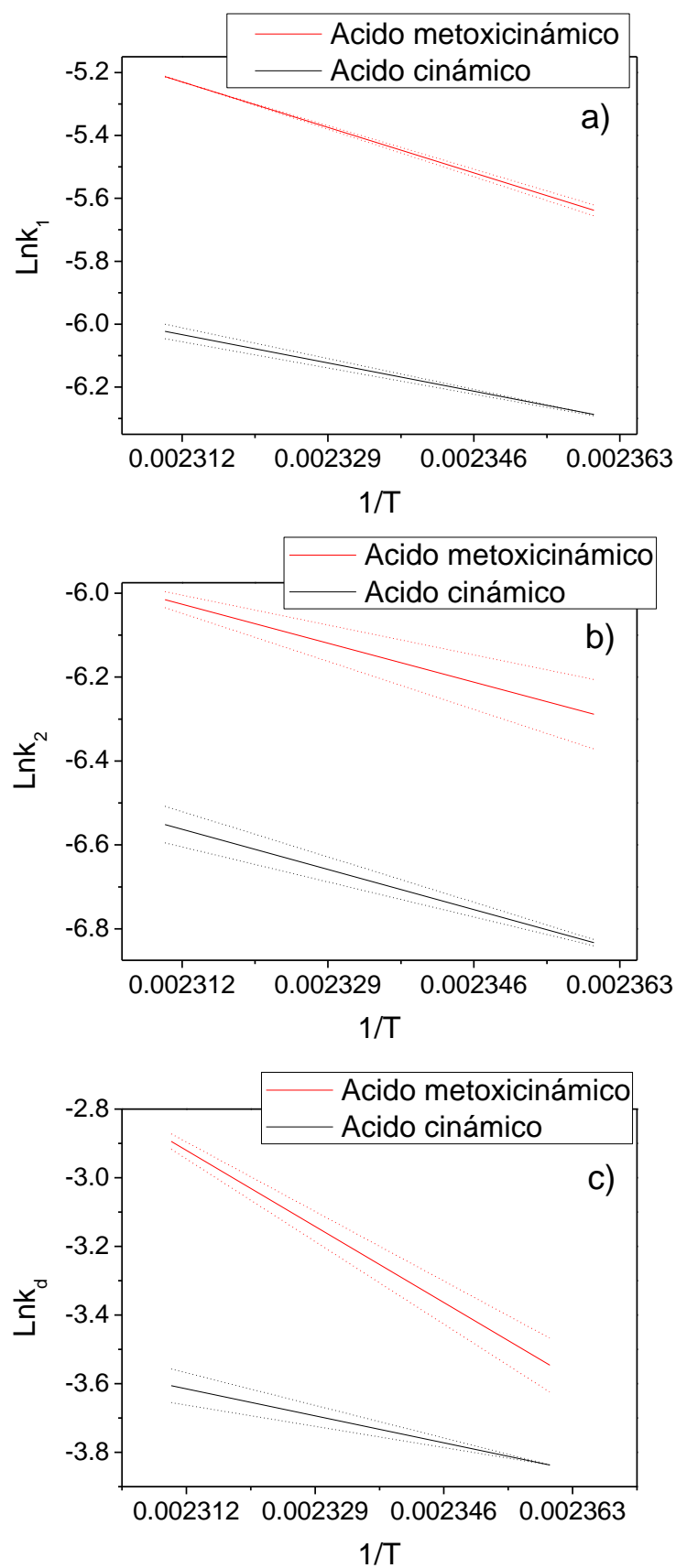


Figura 4.38. Comparación de las constantes cinéticas de los modelos del ácido cinámico y metoxicinámico, a distintas temperaturas. a) k_1 , b) k_2 , c) k_d .

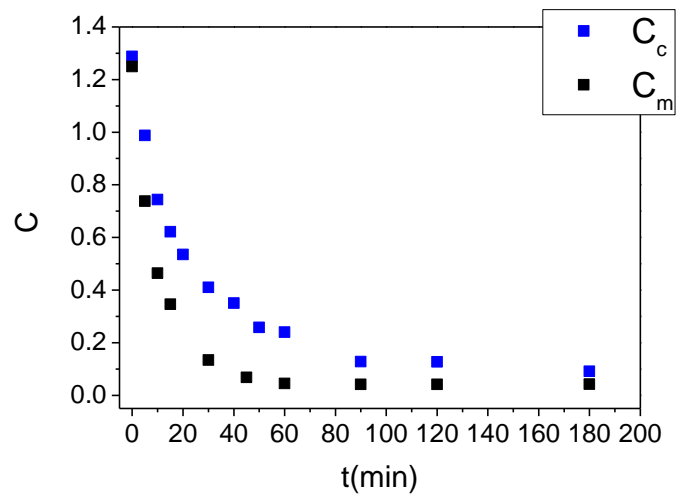


Figura 4.39. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico. $T=150^{\circ}\text{C}$ y relación molar 9/1 (glicerina/ácido).

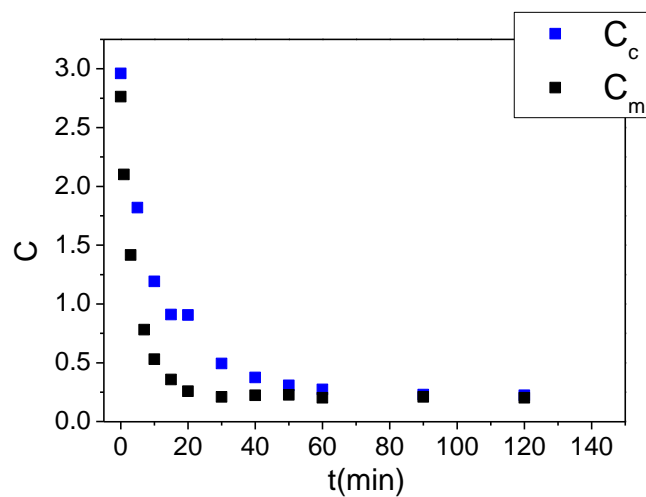


Figura 4.40. Evolución de la concentración de ácido metoxicinámico y cinámico. $T=160^{\circ}\text{C}$ y relación molar 3/1 (glicerina/ácido).

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- Aranda, D.; R. Santos; N. Tapanes; A. Ramos y O. Antunes (2008). "Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids." *Catal. Lett.* **122**(1): 20-25.
- Australian Government (2005). "Sunscreening agents permitted as active ingredients in listed products". Department of Health and Ageing.
- Berrios, M.; J. Siles; M. A. Martín y A. Martín (2007). "A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil." *Fuel* **86**(15): 2383-2388.
- Da Silva, G.; M. Mack y J. Contiero (2009). "Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology." *Biotechnol Adv* **22**: 30-39.
- De Jong, M.; R. Feijt; E. Zondervan; T. Nijhuis y A. De Haan (2009). "Reaction kinetics of the esterification of myristic acid with isopropanol and n - propanol using p -toluene sulphonic acid as catalyst." *Appl. Catal. A: Gen* **365**(1): 141-147.
- European Commission (2006). "Opinion on Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid and its salts". Health and Consumer Protection Directorate-General.
- Ferretti, C. A.; S. Fuente; R. Ferullo; N. Castellani; C. R. Apesteguía y J. I. Di Cosimo (2012). "Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on MgO: Catalytic and DFT study of the active site." *Appl. Catal. A: Gen* **413–414**(0): 322-331.
- Ferretti, C. A.; A. Soldano; C. R. Apesteguía y J. I. Di Cosimo (2010). "Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid–base catalysts." *Chem. Eng. J.* **161**(3): 346-354.
- Fraile, J. M.; E. García-Bordejé y L. Roldán (2012). "Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation." *J. Catal.*
- Ghandi, M.; A. Mostashari; M. Karegar y M. Barzegar (2007). "Efficient Synthesis of α -Monoglycerides via Solventless Condensation of Fatty Acids with Glycerol Carbonate." *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **84**: 681-685.
- Guthrie, J. P. (1978). "Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pKa holding over a range of 20 pK units." *Can. J. Chem.* **56**: 2342.
- Holser, R. A. (2008). "Kinetics of Cinnamoyl Glycerol Formation." *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **85**: 221-225.
- Moquin, P. H. L.; F. Temelli; H. Sovová y M. D. A. Saldaña (2006). "Kinetic modeling of glycerolysis–hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data." *J. Supercrit. Fluids* **37**(3): 417-424.
- Palaniappan, S. y M. Sairam (2006). "Process for preparation of Cinnamates using Polyaniline salts as catalysts". US, Council of Scientific and Industrial Research. **6,982,345 B2**.
- Skrzypek, J.; J. Z. Sadłowski; M. Lachowska y M. Jaroszyński (1996). "Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol Part III. Tetraethyl titanate as a catalyst." *Chem. Eng. Process.* **35**(4): 283-286.

- Skrzypek, J.; J. Z. Sadłowski; M. Lachowska y W. Kukielka (1995). "Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol. Part II. p-Toluenesulphonic acid as a catalyst." *Chem. Eng. Process.* **34**(5): 455-457.
- Skrzypek, J.; J. Z. Sadłowski; M. Lachowska y M. Turzański (1994). "Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol. I. Sulfuric acid as a catalyst." *Chem. Eng. Process.* **33**(6): 413-418.
- Soltes, E. J. y D. F. Zinkel (1989). "Chemistry of Rosin". *Naval Stores*: 262-331.

5. ESTERIFICACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA



5. ESTERIFICACIÓN CATALÍTICA HETEROGENEA

La esterificación catalítica heterogénea ha cobrado importancia en los últimos años ya que presenta algunas ventajas frente a la homogénea, como ya se ha comentado en el apartado 1.2. A diferencia de lo que ocurría en la esterificación térmica o en la catalítica homogénea existe numerosa información acerca de reacciones de esterificación llevadas a cabo con diferentes tipos de catalizadores heterogéneos. Las resinas comerciales de intercambio iónico son los más utilizados; por ejemplo, la esterificación de los ácidos fórmico, acrílico y metacrílico con ciclohexano para obtener ésteres de interés en la industria química, se ha llevado a cabo utilizando resinas bien conocidas como Amberlyst-15, Indion 130 o Amberlite IR 120 (Saha y Mohan Sharma, 1996). El dietil maleato es un importante intermedio usado en la producción de polímeros y termoplásticos, la obtención de este compuesto se ha realizado mediante la esterificación de ácido maleico con etanol en presencia de resinas de intercambio iónico, como Indion-170 y Amberlyst-36 (Yadav y Thathagar, 2002). De la esterificación de ácido acético con diferentes alcoholes (etanol, metanol, alcohol isoamílico) se obtienen ésteres de gran interés, principalmente en la industria alimentaria, en la cosmética y en la de polímeros. Algunos autores estudiaron la obtención de estos acetatos mediante la utilización de catalizadores comerciales como Purolite-175, Amberlyst-70, -36 ó -35 (Teo y Saha, 2004; Tsai y col., 2011; Orjuela y col., 2012). La producción de biodiesel en los últimos años ha cobrado importancia, es por ello que en la literatura se encuentren estudios relacionados con la obtención de este biocarburante. Algunos autores llevan a cabo la esterificación de metanol con ácidos grasos para la producción de biodiesel en presencia de distintos tipos de resinas comerciales (Amberlyst-15, 16, 131, Relite CFS y NKC-9) (Tesser y col., 2010; Cheng y col., 2012). Además de las resinas, existen otros catalizadores heterogéneos utilizados en esterificación como los óxidos de metales. En la bibliografía se han encontrado estudios donde se utiliza el óxido de zirconio sulfatado para la obtención de ésteres con interés en la industria de polímeros (Sejidov y col., 2005), así como para la producción de biodiesel (Rattanaphra y col., 2011). Algunos autores utilizaron catalizadores sólidos de cianuro con un complejo metálico de hierro y zinc como grupo funcional (DMC)

para llevar a cabo la esterificación de ácidos grasos con glicerol (Kotwal y col., 2011). Otros catalizadores a destacar son los biocatalizadores, como las enzimas inmovilizadas, utilizadas en numerosos procesos para la producción de monoglicéridos, entre otros compuestos. Varios autores describieron un proceso de producción de monoglicéridos a partir de la esterificación de ácidos grasos con glicerol utilizando una lipasa (Aleksey y Gross, 1994; Langone y col., 2002). Las esterificaciones de ácido ferúlico con etanol, para obtener etilferulato, y de ácido p-metoxicinámico con 2-etilhexanol, para obtener octilmetoxicinamato, pueden ser catalizadas por enzimas (Novozyme 435) (Lee y col., 2006). En un estudio reciente se obtuvieron monoglicéridos de gran interés en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria, mediante la esterificación del ácido palmítico con glicerol, en presencia de una enzima (Lipasa CALB) como catalizador (Kapoor y Gupta, 2012). Los catalizadores mesoporosos presentan ciertas ventajas frente a los microporosos (p.ej. zeolitas). Así, se permite la entrada de moléculas más grandes dentro de los poros, disminuyendo el problema de transferencia de materia que lleva consigo la presencia de los microporos. Dentro de los catalizadores mesoporosos se encuentran aquellos cuyo soporte presenta una estructura ordenada (cristalina) y los que tienen una estructura amorfa. En los últimos años, los sólidos mesoporosos han cobrado importancia en la esterificación heterogénea existiendo bastante información acerca de su utilización en este tipo de reacciones. Por ejemplo, en algunos estudios se sintetizaron ésteres de interés industrial a partir de ácidos grasos o ácidos carboxílicos con metanol en presencia de sílices mesoporosas organo-sulfonadas como catalizadores (Mbaraka y col., 2003; Miao y Shanks, 2011). La esterificación de ácidos grasos como ácido láurico, oleico o esteárico con glicerol para la obtención de monoglicéridos de interés industrial se ha efectuado con distintos tipos de catalizadores heterogéneos sintetizados a partir de materiales meso-porosos ordenados (MCM-41, SBA-15) (Díaz y col., 2001; Perez-Pariente y col., 2003; Boveri y col., 2005; Hermida y col., 2011). En un estudio se llevó a cabo la esterificación de ácidos grasos con butanol en presencia de ácido tungstofosfórico soportado en un material mesoporoso ordenado (MCM-41) como catalizador (Juan y col., 2007). La transesterificación de dietil carbonato (DEC) con dimetilcarbonato (DMC) para obtener etil-metil-carbonato (EMC)

(compuesto utilizado en la industria principalmente como co-disolvente) se ha realizado en presencia de varios catalizadores mesoporosos. En otro estudio se sintetizó EMC a partir de esta reacción utilizando un catalizador tipo MCM-41 (MCM-41-Al)(Palani y col., 2006). Sin embargo, otros autores usaron un catalizador mesoporoso ordenado con centros activos bifuncionales (ácido-base) (SBA-MgO-Al₂O₃) (Chen y col., 2008). Recientemente, esta misma reacción fue llevada a cabo en presencia de un catalizador mesoporoso amorfo aluminofosfatado (Shi y col., 2011).

En el caso de las reacciones estudiadas en el presente apartado, no existe información bibliográfica relevante.

Esquema y condiciones de reacción

Las reacciones de esterificación llevadas a cabo mediante un catalizador heterogéneo pueden responder a distintos mecanismos, en función de cómo interactúan los compuestos de reacción con el catalizador. En literatura se han propuesto principalmente dos tipos de mecanismos para este tipo de reacciones: El mecanismo de tipo Eley-Rideal (E-R) y el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), que dan lugar a dos modelos cinéticos distintos. En ambos casos, la reacción que se produce en la superficie del catalizador habitualmente controla la velocidad del proceso global. En el caso del mecanismo tipo E-R, la etapa limitante se produce entre la especie adsorbida en la superficie del catalizador y otra especie que no está adsorbida y se encuentra en el medio de reacción. Sin embargo, según el mecanismo de L-H, la reacción se produce únicamente entre especies que se encuentran adsorbidas en la superficie del catalizador.

No obstante, existen algunas reacciones de esterificación con catalizadores heterogéneos que siguen un mecanismo distinto a los expuestos anteriormente. En estas reacciones, se pueden considerar despreciables los fenómenos de adsorción de las especies del sistema en la superficie del catalizador. Debido a las condiciones de operación, tanto fluidodinámicas como estructurales del sólido poroso (tamaño de poro suficientemente grande), no existen restricciones a la transferencia de materia o son poco significativas y, además, la reacción parece producirse catalizada por un grupo adherido a la superficie del catalizador, dándose las reacciones en la fase fluida. Por lo tanto,

el comportamiento cinético de la reacción se asemeja al de una reacción catalítica homogénea, pudiéndose decir que sigue un modelo cinético pseudo-homogéneo. En el caso de las resinas ácidas o básicas, que intercambian iones, las reacciones se pueden dar en la fase líquida y no en la superficie del catalizador (en estos catalizadores las especies activas se lixivian).

En este apartado se ha estudiado únicamente la esterificación catalítica heterogénea del ácido p-metoxicinámico con glicerina, en ausencia de disolventes, ya que el monoglicérido de dicho ácido puede tener un mayor interés industrial debido a sus propiedades, como se demuestra en el capítulo 6. En el caso de esta reacción, donde los catalizadores heterogéneos son mesoporosos, el mecanismo de reacción supuesto no considera la adsorción de ninguna especie en la superficie del catalizador. Se ha propuesto un modelo cinético similar al descrito para los catalizadores homogéneos y con un mecanismo análogo al esquematizado en la Figura 4.1 del apartado 4.

Al igual que para las demás reacciones llevadas a cabo en la presente Tesis, en este caso también se ha favorecido la formación del monoglicérido mediante un exceso de glicerina y la selectividad a monoglicérido mediante el empleo del catalizador. Además, la aparición de diésteres y triésteres queda limitada por las bajas temperaturas de trabajo. El aumento en la velocidad de la reacción, provocado por la presencia del catalizador, permite llegar al equilibrio más rápidamente e impide, igualmente, la formación de productos no deseados. Los catalizadores heterogéneos permiten la separación de los mismos del medio de reacción con una mayor facilidad, para su posterior reutilización, como es bien sabido.

Modelos cinéticos de esterificación propuestos

En la literatura se recogen algunos estudios cinéticos de reacciones de esterificación en presencia de catalizadores heterogéneos.

Mbaraka y col. (2003) determinó la cinética de esterificación de ácidos grasos con metanol en presencia de un catalizador de sílice mesoporoso organosufonado (SBA-15), para la producción de biodiesel. Las reacciones seguían una cinética de orden 1 dependiendo únicamente de la concentración del ácido (Mbaraka y col., 2003). Este tipo de catalizador fue utilizado por Miao y col. (2011), para realizar la esterificación de ácido acético con metanol. En

este caso, determinaron un modelo cinético que respondía a un mecanismo de tipo LHHW que requiere la adsorción tanto del metanol como del ácido acético sobre el catalizador (Miao y Shanks, 2011). Algunos autores realizaron la esterificación de un ácido graso (ácido oleico) con otro tipo de alcohol (etanol), en presencia de un catalizador mesoporoso (SnO_2/WO_3), para obtener etil-oleato (aditivo importante del biodiesel) y también determinaron que la reacción seguía una cinética de orden 1 (solo dependía de la concentración del ácido) (Sarkar y col., 2010). Otros autores llevaron a cabo la reacción de esterificación de ácido acético con bencil alcohol en presencia de distintos tipos de zeolitas para obtener ésteres de interés en la industria cosmética y farmacéutica, principalmente. Sin embargo, en este caso determinaron un mecanismo de reacción de tipo E-R donde la esterificación se producía por la adsorción del ácido en la superficie del catalizador (Kirumakki y col., 2004). Recientemente, se ha estudiado la cinética de la reacción de esterificación de anhídrido maleico con metanol en presencia de una zeolita (zeolita H-Y), determinando un modelo cinético pseudo-homogéneo de orden global 2 (Induri y col., 2010). En otro estudio se estudió la esterificación del ácido 4-metoxifenilacético con dimetil carbonato en presencia de un catalizador mesoporoso de óxido de zirconio sulfatado; se determinó una cinética de orden 1 donde la velocidad de la reacción solo dependía de concentración de ácido (Devulapelli y Weng, 2009). Otra forma de obtener biodiesel es mediante la reacción de esterificación de ácido mirístico con metanol en presencia de óxido de zirconio sulfatado como catalizador heterogéneo; varios autores determinaron la cinética de esta reacción, proponiendo un modelo cinético pseudo-homogéneo de orden global 2 (Rattanaphra y col., 2011). Otros autores estudiaron la esterificación de ácido maleico con etanol en presencia de resinas de intercambio iónico, como Indion-170 y Amberlyst-36, para obtener dietil maleato (importante intermedio en la producción de polímeros y termoplásticos); determinaron un modelo cinético pseudo-homogéneo de orden global 2 (Yadav y Thathagar, 2002). En un estudio recientemente se describió un modelo cinético de orden 1 para la reacción de esterificación de ácido acético con alcohol isoamílico en presencia de una resina comercial (Purolite CT-135) para producir acetato de isoamilo (éster que se usa principalmente en la industria alimentaria y en la cosmética). La reacción seguía el mecanismo de tipo L-H (Teo y Saha, 2004). Igual que

Mbaraka y col. (2003), otros autores estudiaron la esterificación de ácido oléico con metanol para la producción de biodiesel, pero en presencia de resinas de intercambio iónico comerciales (Amberlyst 15,-131, entre otras). Se propuso un mecanismo de reacción de tipo E-R y se determinó un modelo cinético de tipo hiperbólico (Tesser y col., 2010). Muy recientemente, otros autores han estudiado la esterificación de ácidos grasos con metanol en presencia de otra resina de intercambio iónico comercial (NKC-9); en dicho trabajo se determinó un modelo cinético pseudo-homogéneo de orden 1 donde la velocidad de la reacción solo dependía de la concentración del ácido (Cheng y col., 2012). En otro estudio se estudió la esterificación de ácido adípico con metanol, en presencia de Amberlyst-35 como catalizador, para producir dimetil éster, que es un componente de disolventes, pinturas, plastificantes, etc; se determinó un modelo cinético pseudo-homogéneo de orden 2 (orden 1 con respecto a cada reaccionante) (Chan y col., 2010).

En lo que a la esterificación heterogénea de glicerina se refiere, no se ha encontrado mucha información sobre estudios cinéticos. La mayoría de los datos encontrados se refieren a la esterificación de este alcohol en presencia de biocatalizadores (enzimas inmovilizadas). Un ejemplo de ello es un estudio del año 2001 donde se realizó la esterificación de glicerina con ácido oleico en presencia de una lipasa inmovilizada para producir mono- y diglicéridos de importancia en la industria alimentaria y farmacéutica. En este estudio los autores determinaron un modelo cinético de orden 2 (orden 1 para cada reaccionante) (Giacometti y col., 2001). Recientemente, se ha estudiado la reacción de esterificación de ácido benzoico y glicerina utilizando una enzima (Novozyme 435) como catalizador para obtener monoglicéridos que tienen interés en la industria farmacéutica y en la de polímeros; en este estudio, los autores propusieron un modelo cinético de acuerdo al mecanismo de Michaelis-Menten donde se consideraba un mecanismo de desactivación parcial de la enzima (Tamayo y col., 2012). Algunos autores utilizaron el catalizador mesoporoso SBA-15 (con ácido propil sulfónico como grupo funcional) para realizar la esterificación de glicerina con ácido láurico y obtener ésteres de interés en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria; llegaron a una cinética de orden 2 (orden 1 con respecto a la glicerina y el ácido)(Hermida y col., 2011).

5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS DE SELECCIÓN DE CATALIZADORES

Del mismo modo que en el capítulo 4, y previo al estudio cinético, se ha llevado a cabo una prueba de selección del catalizador heterogéneo más adecuado para realizar la reacción de esterificación de ácido p-metoxicinámico con glicerina.

En el presente trabajo se han probado varios catalizadores mesoporosos sulfónicos cuya actividad se recoge en forma de velocidad inicial en la Tabla 5.1, llevando a cabo el proceso en ausencia de disolvente. Además, se han comparado los resultados obtenidos con los pertenecientes a dicha esterificación con el catalizador homogéneo (PTSA). En la Figura 5.1 se compara el efecto que provoca, en la conversión a monoglicérido, la utilización de distintos disolventes en la síntesis de los catalizadores (tanto en los que no presentan “endcapping” (hidrofobización de la superficie con silanos apolares) como en los que lo poseen. En la Figura 5.2, se comparan las conversiones a diglicérido; también en esta ocasión, los resultados son comparados con los que se obtienen en la esterificación con el catalizador homogéneo (PTSA). Como puede observarse en las Figuras 5.1 y 5.2, la utilización de distintos disolventes en la síntesis de ambos tipos de catalizadores (sin y con “endcapping”) no afecta, de manera significativa, en la conversión al producto deseado. Se puede decir que tampoco afecta de manera notable en la conversión a monoglicérido, aunque se aprecia un ligero aumento en dicha conversión. Por tanto, se observa que la conversión obtenida es muy similar para todos los catalizadores incluida la obtenida para el PTSA, del mismo modo que ocurre con la selectividad a monoglicérido. A pesar de no observarse diferencias significativas entre los catalizadores, la Tabla 5.1 muestra que la velocidad inicial del catalizador mesopo-S-fenil-end-SO₃H (hecho en Isopropanol) es ligeramente mayor que la de los demás. El hecho de que el catalizador con “endcapping” tenga una mayor actividad puede ser debido a su mayor superficie específica, volumen de poros, porosidad de partícula y acidez (medida mediante el análisis elemental), como muestran la Tabla 5.2 y la 5.3. Por lo tanto, se elige este catalizador como el adecuado para realizar la reacción de esterificación de ácido p-metoxicinámico y glicerina. La Figura 5.3 muestra la distribución de tamaño de poros de los catalizadores mesoporosos probados, tal como se obtiene de las medidas de superficie específica y

volumen de poros por técnicas de adsorción de nitrógeno. En la Figura 5.4, se muestran los resultados de porosimetría de mercurio de alta presión, observándose como la estructura de la mayoría de los catalizadores sintetizados es esencialmente macroporosa, con una región de microporos a tener en cuenta. La estructura es, pues, casi bimodal. Hay divergencias entre los resultados de las dos técnicas debidas a la dificultad del mercurio en penetrar en los poros de menor tamaño.

Tabla 5.1. Velocidades iniciales de los catalizadores en la reacción de esterificación de ácido metoxicinámico con glicerina. Condiciones: T=150°C, $C_G/C_c=9/1$, $C_{cat}=1,2\%$ (en mol respecto del ácido).

CATALIZADOR	-R ₀ (ácido)(mol.L/min)
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (lpr)	0.088
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (etOH)	0.098
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (MetOH)	0.093
Mesopo-S-fenil-end-SO₃H (lpr)	0.11
Mesopo-S-fenil-end-SO ₃ H (etOH)	0.099
Mesopo-S-fenil-end-SO ₃ H (MetOH)	0.086

Tabla 5.2. Catalizadores sulfónicos sintetizados: propiedades estimadas por adsorción de nitrógeno (B.E.T), microanálisis elemental y titración por intercambio catiónico.

Catalizadores	S _{BET} (m ² /g)	V _{poros} (mL/g)	Acidez análisis elemental (mmol/g)	Acidez titración (mmol/g)
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (lpr)	138	0.413	0.610	0.980
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (etOH)	269	0.270	0.740	0.790
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (MetOH)	159	0.380	0.700	1.230
Mesopo-S-fenil-end-SO₃H (lpr)	220	0.584	1.075	0.770
Mesopo-S-fenil-end-SO ₃ H (etOH)	346	0.352	1.240	1.601
Mesopo-S-fenil-end-SO ₃ H (MetOH)	178	0.359	1.410	1.660

Tabla 5.3. Catalizadores sulfónicos sintetizados: propiedades estimadas por porosimetría de mercurio de alta presión (desde 1 hasta 4000 atm).

Catalizadores	S_g (m^2/g)	ρ_p (g/mL)	ρ_s (g/mL)	ε_p (g/mL)	r_{poro} (nm)
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (Ipr)	104	0.54	1.27	0.58	4.00
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (EtOH)	61	0.78	1.01	0.23	2.69
Mesopo-S-fenil-SO ₃ H (MetOH)	127	0.65	1.13	0.42	3.69
Mesopo-S-fenil-end-SO₃H (Ipr)	157	0.56	1.86	0.69	6.97
Mesopo-S-fenil-end-SO ₃ H (EtOH)	75	0.72	1.47	0.51	2.69
Mesopo-S-fenil-end-SO ₃ H (MetOH)	99	0.74	1.94	0.61	5.48

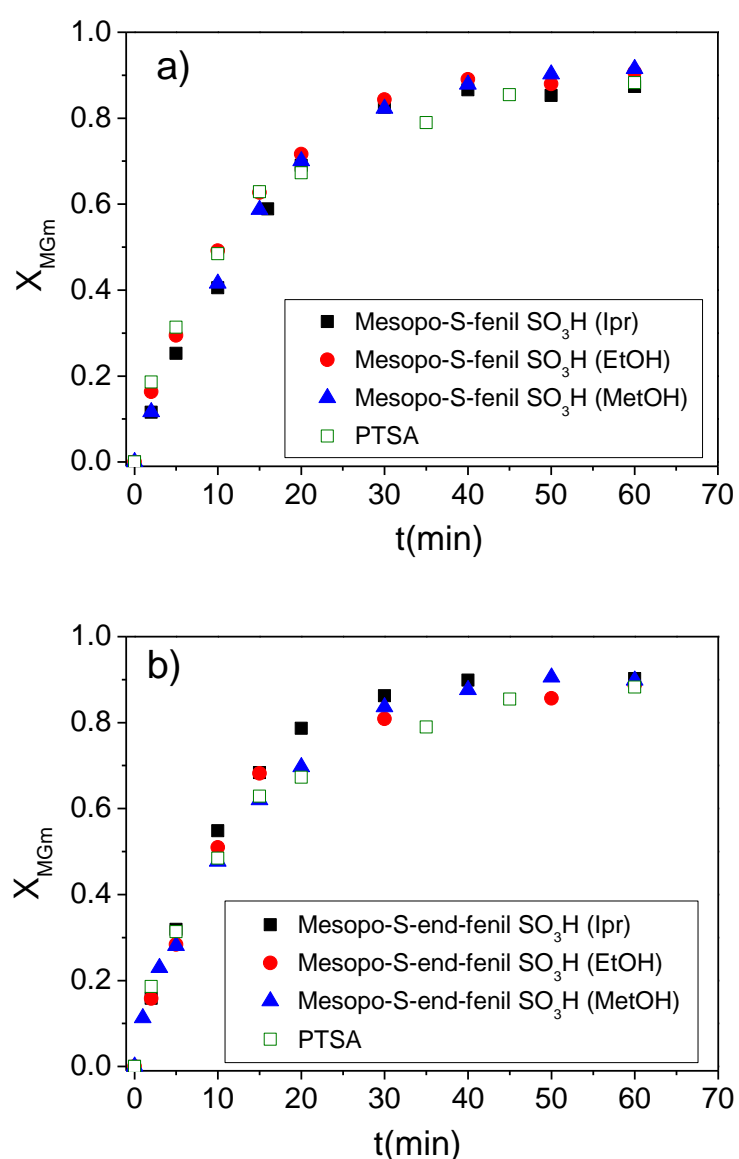


Figura 5.1. Comparación del efecto del disolvente que es utilizado en la síntesis de cada catalizador, en las conversiones a monoglicérido. Esterificación de glicerina con ácido p-metoxicinámico. Condiciones: $T=150^{\circ}C$, $C_G/C_c= 9/1$, $C_{Cat}= 1,2\%$ (en mol respecto del ácido). a) catalizadores sin endcapping, b) catalizadores con endcapping.

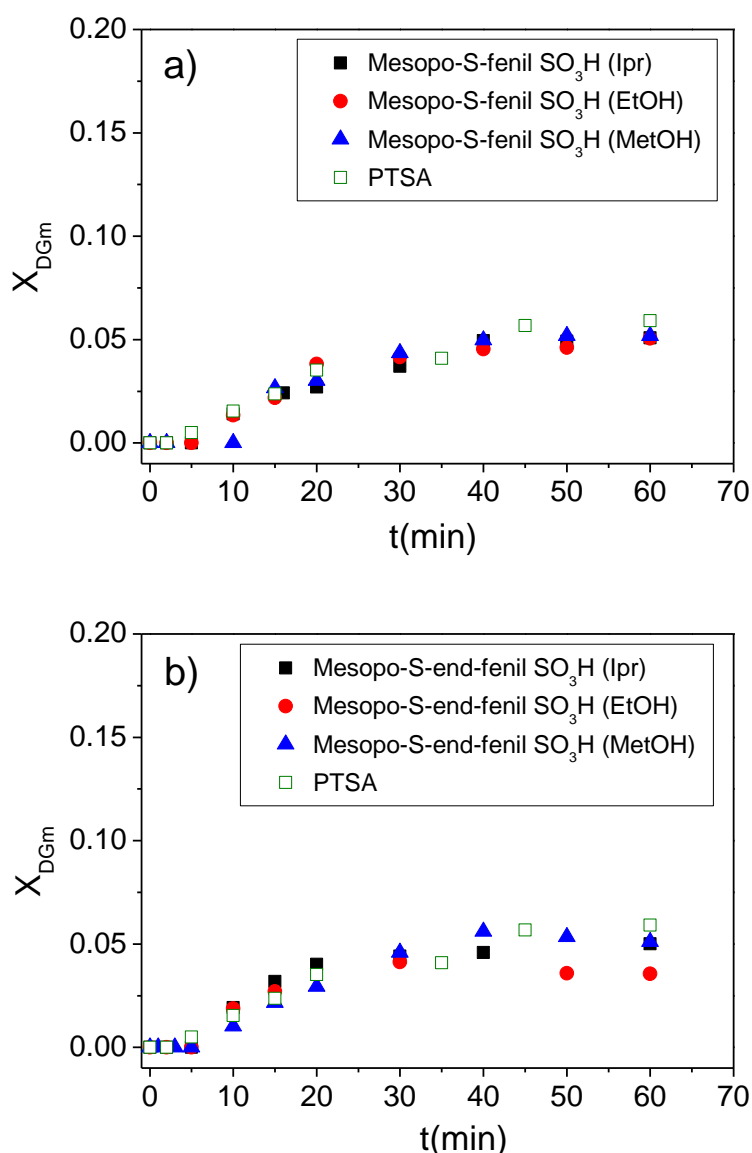


Figura 5.2. Comparación del efecto del disolvente, que es utilizado en la síntesis de cada catalizador, en las conversiones a diglicérido. Esterificación de glicerina con ácido p-metoxicinámico. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_C=9/1$, $C_{\text{Cat}}=1,2\%$ (en mol respecto del ácido)
a) catalizadores sin endcapping, b) catalizadores con endcapping.

La Figura 5.5. muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida por porosimetría de poro de baja presión. Se puede apreciar que los catalizadores sintetizados en presencia de isopropanol y etanol presentan una distribución más uniforme.

Para confirmar la naturaleza de los silicatos obtenidos por condensación en ausencia de molde polimérico, se llevó a cabo una medida de difracción de rayos X (DRX) de polvo con el catalizador sintetizado en presencia de isopropanol y sometido a hidrofobización o “endcapping” (el elegido para

estudios posteriores). La Figura 5.6. muestra el difractograma, apreciándose su estructura totalmente amorfa, sin ningún pico cristalino que reseñar.

La observación de este mismo catalizador (y otros) por microscopía confocal de barrido a varias escalas permitió conocer de primera mano la estructura cuarteada y llena de ultra- y macroporos de la superficie. Así se observa en las Figuras 5.7 y 5.8.

Finalmente, como se muestra en las Figuras 5.9 a 5.11, el estudio de RMN ^{13}C mostró la presencia de un pico a valores de desplazamiento mayores que los que corresponden a los carbonos del anillo aromático ($\delta=130$) y al carbono de dicho anillo próximo al azufre que forma el sulfuro ($\delta=138$). Un pico con un desplazamiento de 140-142 muestra el átomo de C ligado al azufre del grupo sulfónico, mientras que otro a mayor desplazamiento ($\delta=155$) muestra el pico del carbono antes ligado a un azufre en grupo sulfuro que se ha transformado, al menos en parte, en un azufre en grupo sulfona o sulfóxido. Además, se aprecia una disminución muy marcada de la señal a 138, propia del carbono unido al grupo sulfuro (señal que está en el soporte de partida, M510, con solo anillos aromáticos sin sulfonar en superficie). Esto indicaría que el tratamiento para introducir el grupo sulfónico en posición *para* respecto a la cadena ligada al silano también provocaría una oxidación, al menos parcial, del azufre de anclaje de dicha cadena al anillo aromático. Esta oxidación es menos marcada en los catalizadores sintetizados en presencia de isopropanol.

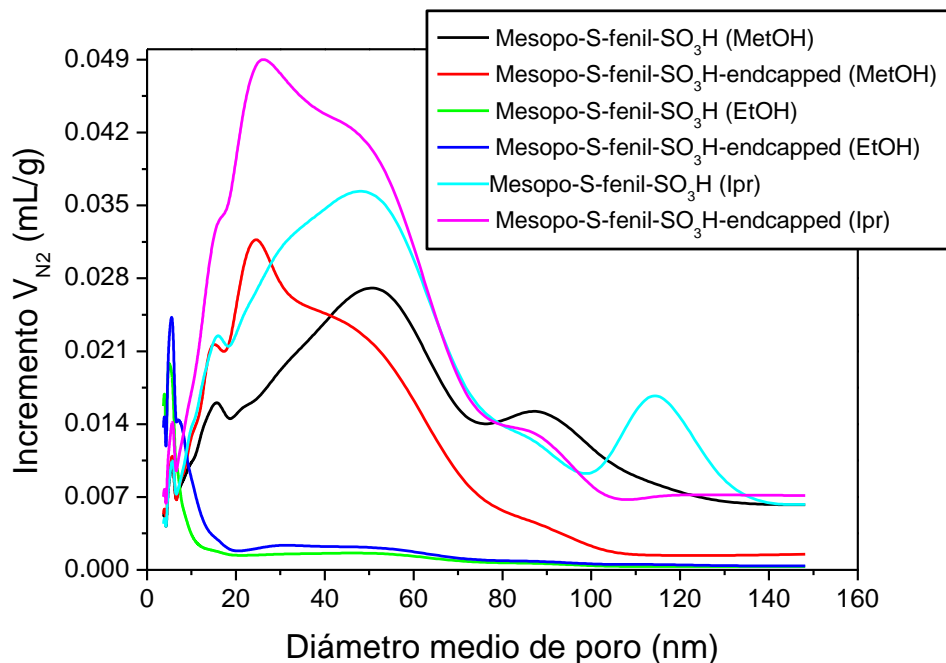


Figura 5.3. Volumen de nitrógeno adsorbido en función del diámetro de poro de los catalizadores sulfónicos sintetizados (método B.E.T.)

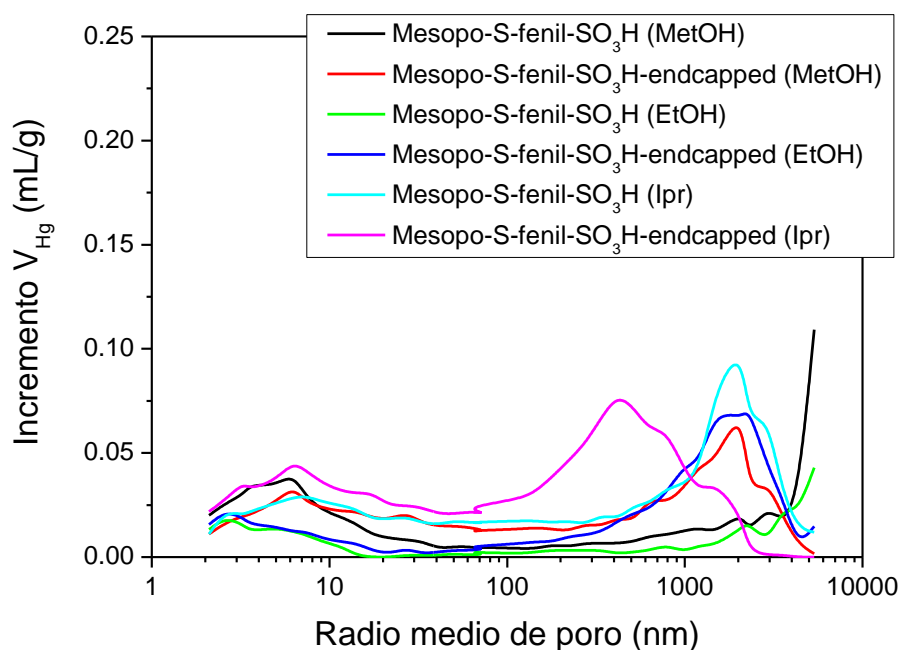


Figura 5.4. Incremento en el volumen de mercurio introducido en función del radio de poro de los catalizadores sulfónicos sintetizados (método porosimetría de mercurio de alta presión)

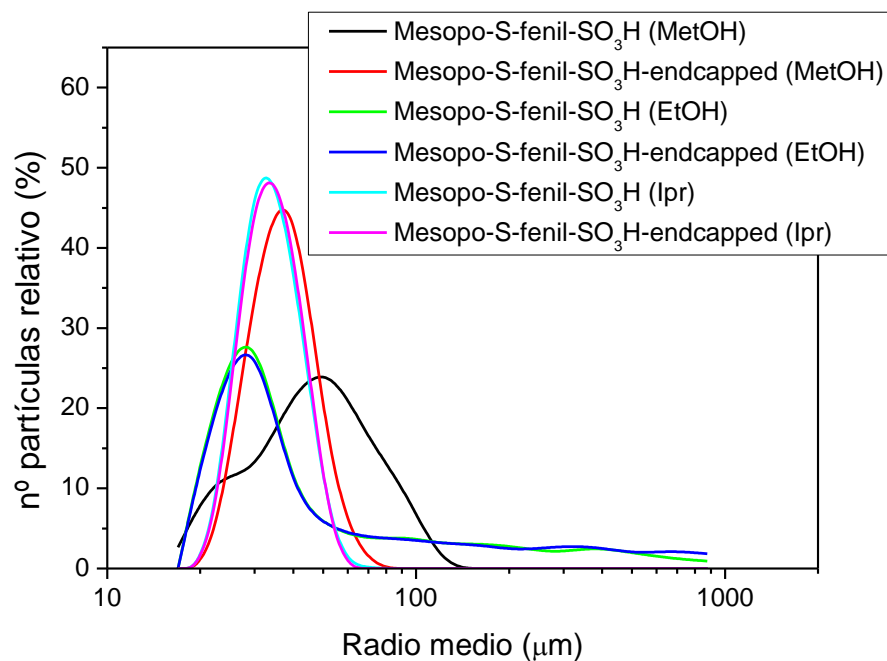


Figura 5.5. Distribución de partículas según su diámetro (método porosimetría de mercurio de baja y media presión)

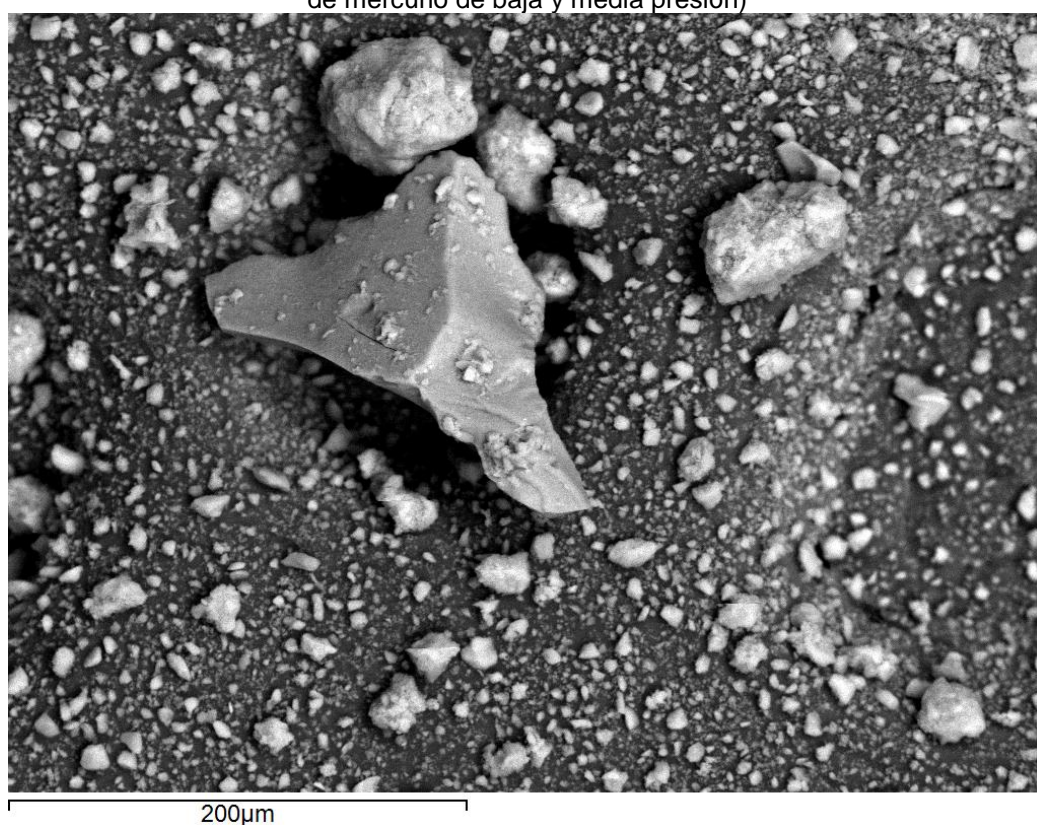


Figura 5.6. Micrografía SEM a 250x de partículas del catalizador mesopo-S-fenil-end-SO₃H.

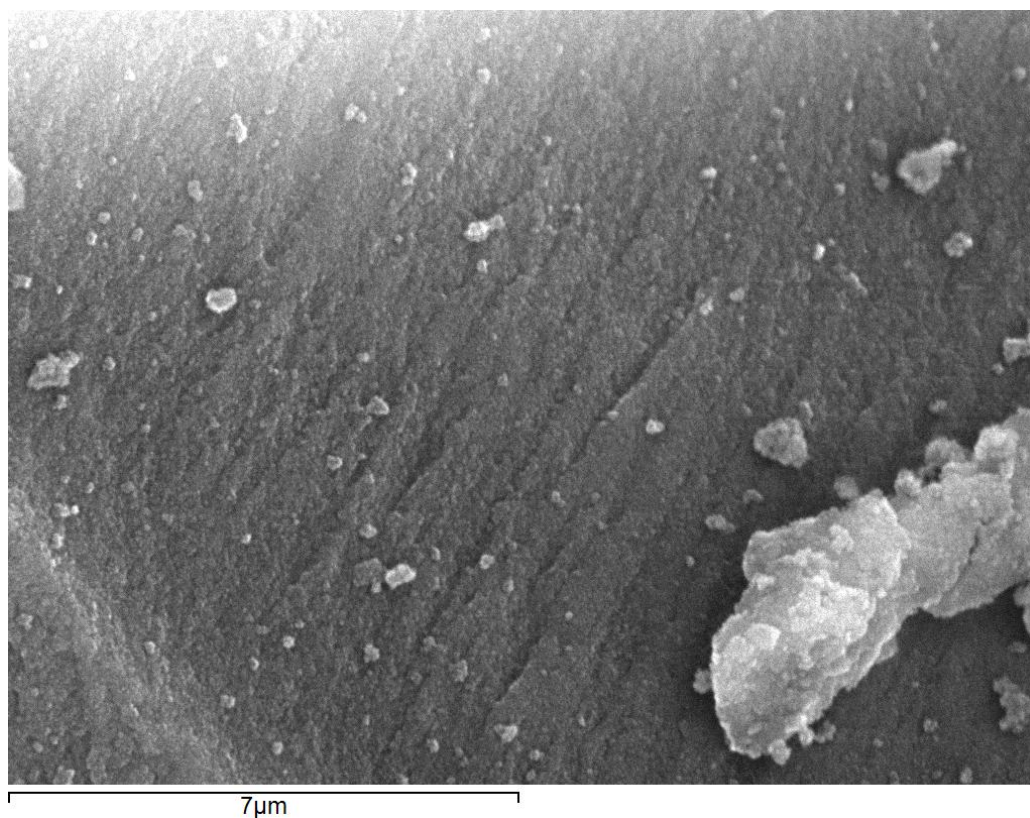


Figura 5.7. Micrografía SEM a 8000x de una partícula del catalizador mesopo-S-fenil-end-SO₃H.

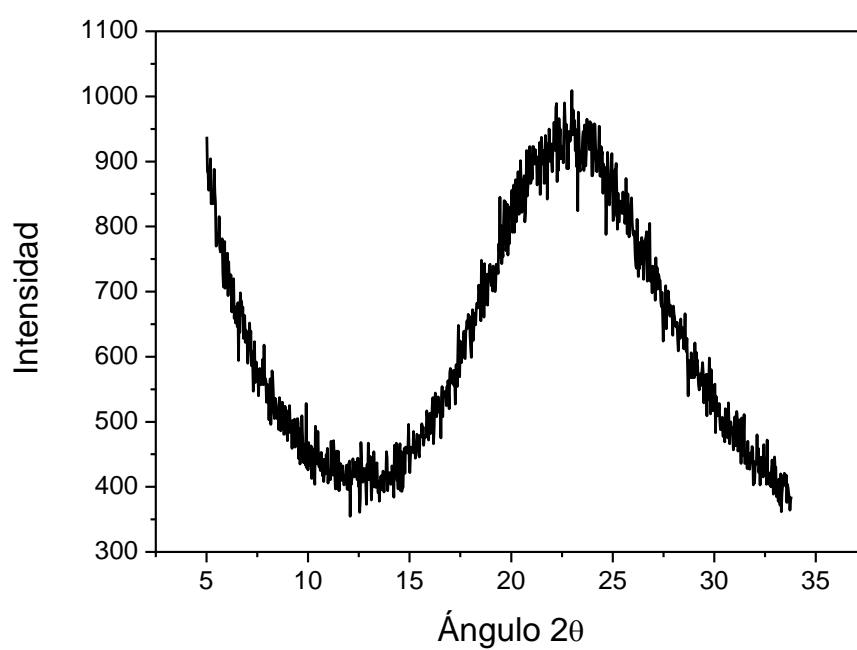


Figura 5.8. Estructura cristalina/amorfa del catalizador mesopo-S-fenil-SO₃H hidrofobizado (endcapped) por difracción de rayos X (DRX).

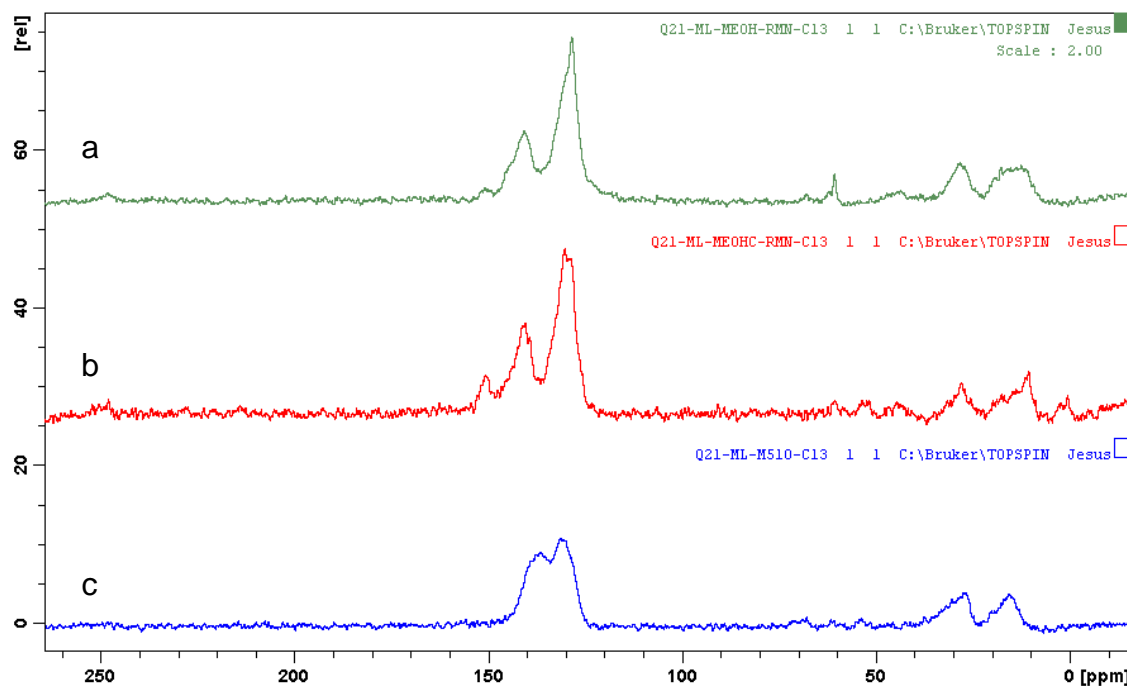


Figura 5.9. Espectros ^{13}C -RMN de los catalizadores sintetizados en metanol (-a- normal y -b- hidrofobizado) y del soporte de referencia con grupos fenilo en superficie (c)

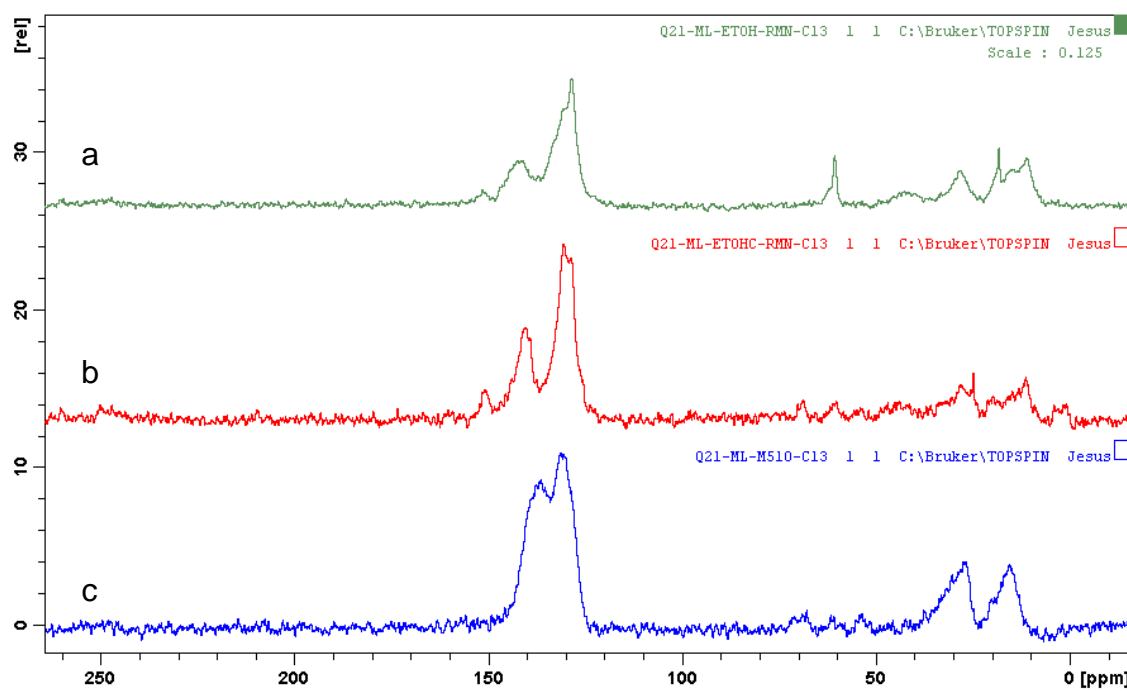


Figura 5.10. Espectros ^{13}C -RMN de los catalizadores sintetizados en etanol (-a- normal y -b- hidrofobizado) y del soporte de referencia con grupos fenilo en superficie (c)

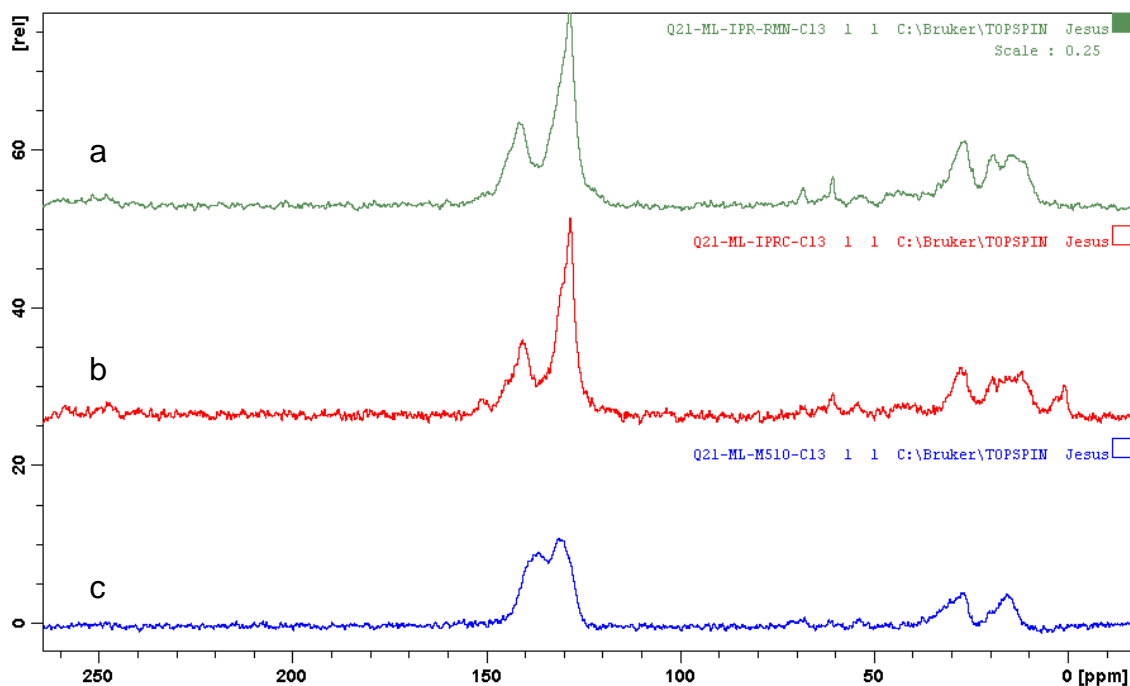


Figura 5.11. Espectros ^{13}C -RMN de los catalizadores sintetizados en isopropanol (-a- normal y -b- hidrofobizado) y del soporte de referencia con grupos fenilo en superficie (c)

5.2. ESTUDIO DE LA ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ACIDO METOXICINAMICO

En este apartado, al igual que ocurre en los capítulos 3 y 4, se ha llevado a cabo el estudio de la influencia de la concentración de los reactivos y de la temperatura en la velocidad de reacción. Posteriormente, se han propuesto posibles esquemas de reacción y, por último, se ha desarrollado un modelo cinético que explique, lo más exacto posible, los resultados experimentales.

5.2.1. Resultados experimentales

Como viene haciéndose en capítulos anteriores, en el siguiente apartado se han expuesto los resultados obtenidos de una serie de experimentos en los cuales se hace reaccionar la glicerina con el ácido p-metoxicinámico, en ausencia de disolventes, variando la concentración molar de los reactivos y la temperatura. La cantidad de catalizador utilizado ha sido la misma que se utilizó para la catálisis homogénea (1,2% en mol respecto de la cantidad de ácido). En la Tabla 5.4 se muestran los experimentos realizados para la esterificación heterogénea de glicerina con ácido p-metoxicinámico. Como en las demás ocasiones, el intervalo de temperaturas y concentraciones es

elegido a partir de los datos de solubilidad nos proporciona la Figura 3.3 y que es igual al elegido en la catálisis homogénea para este ácido. Las Tablas 5.5 a la 5.8 recogen los datos, de la concentración de los compuestos de reacción en función del tiempo, de cada uno de los experimentos listados en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Condiciones de operación de los experimentos. Esterificación del ácido metoxi-cinámico con glicerina y un catalizador heterogéneo (mesopo-S-end-fenil-SO₃H). N (rpm) = 250, Q_{N₂} (L/min) = 0,2. Cantidad de catalizador: 1,2% en mol respecto del ácido.

EXPERIMENTO	T(°C)	C _G /C _c
HtM1	170	3/1
HtM2	170	6/1
HtM3	170	9/1
HtM4	160	3/1
HtM5	160	6/1
HtM6	160	9/1
HtM7	150	6/1
HtM8	150	9/1

Tabla 5.5. Resultados de los experimentos HtM1 y HtM2.

EXPERIMENTO HtM1 T=170°C, C _G /C _c =3/1				EXPERIMENTO HtM2 T=170°C, C _G /C _c =6/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCC} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	2,76	0,00	0,00	0	1,72	0,00	0,00
2	1,81	0,75	0,10	2	1,14	0,47	0,01
7	0,74	1,62	0,20	5	0,78	0,75	0,02
10	0,49	1,84	0,22	10	0,33	1,18	0,03
15	0,36	1,99	0,21	16	0,23	1,26	0,04
20	0,36	2,02	0,19	20	0,23	1,30	0,05
30	0,35	1,98	0,15	30	0,23	1,27	0,05

Tabla 5.6. Resultados de los experimentos HtM3 y HtM4.

EXPERIMENTO HtM3 T=170°C, C _G /C _c =9/1				EXPERIMENTO HtM4 T=160°C, C _G /C _c =3/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,25	0,00	0,00	0	2,76	0,00	0,00
5	0,91	0,34	0,00	2	1,95	0,69	0,06
10	0,35	0,88	0,01	5	1,36	1,17	0,11
15	0,21	1,00	0,01	10	1,04	1,45	0,14
20	0,10	1,10	0,02	15	0,91	1,56	0,16
30	0,08	1,12	0,02	30	0,53	1,91	0,16
				45	0,44	1,98	0,17
				60	0,46	1,97	0,17

Tabla 5.7. Resultados de los experimentos HtM5 y HtM6.

EXPERIMENTO HtM5 T=160°C, C _G /C _c =6/1				EXPERIMENTO HtM6 T=160°C, C _G /C _c =9/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,72	0,00	0,00	0	1,25	0,00	0,00
2	1,22	0,49	0,00	2	0,94	0,31	0,00
5	0,81	0,88	0,02	5	0,66	0,57	0,01
15	0,37	1,28	0,03	10	0,31	0,91	0,02
20	0,21	1,42	0,04	15	0,23	0,98	0,02
30	0,13	1,48	0,05	20	0,13	1,06	0,02
45	0,14	1,48	0,06	30	0,08	1,11	0,03
60	0,13	1,50	0,06	45	0,07	1,12	0,03
				90	0,12	1,08	0,03

Tabla 5.8. Resultados de los experimentos HtM7 y HtM8.

EXPERIMENTO HtM7 T=150°C, C _G /C _c =6/1				EXPERIMENTO HtM8 T=150°C, C _G /C _c =9/1			
t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)	t (min)	C _c (mol/L)	C _{MCc} (mol/L)	C _{DCc} (mol/L)
0	1,72	0,00	0,00	0	1,25	0,00	0,00
2	1,50	0,22	0,00	4	1,00	0,25	0,00
5	1,16	0,55	0,01	6	0,92	0,33	0,00
10	0,86	0,83	0,02	10	0,64	0,60	0,01
15	0,56	1,10	0,03	18	0,39	0,82	0,02
20	0,40	1,25	0,04	20	0,38	0,84	0,02
30	0,23	1,39	0,05	30	0,15	1,03	0,02
45	0,14	1,46	0,06	45	0,07	1,11	0,03
60	0,14	1,46	0,06	60	0,07	1,11	0,03

En las Figuras 5.12 y 5.13 se muestra la selectividad y rendimiento a mono- y diglicérido de la reacción de esterificación de ácido p-metoxicinámico

con glicerina en presencia del catalizador heterogéneo mesopo-S-fenil-end-SO₃H (hecho en Ipr), variando la temperatura y la relación molar de los reactivos. Ambas magnitudes son calculadas como en apartados anteriores (ecuaciones [3.1] y [3.2]). De la misma manera que ocurría en la esterificación catalítica homogénea (PTSA), las variaciones de la temperatura y la concentración de reactivos no influyen en la selectividad y rendimiento a monoglicérido. De nuevo, se observa que la selectividad a monoglicérido es muy similar durante toda la conversión del ácido y que en ningún caso se aprecia una reacción de glicerolisis. Se puede indicar que este catalizador es muy selectivo a monoglicérido (selectividad del 80% aproximadamente).

En las Figuras 5.14 y 5.15 se puede apreciar que el catalizador heterogéneo tiene prácticamente la misma selectividad y rendimiento al monoéster que el homogéneo (PTSA), asumiendo que las pequeñas diferencias entre los resultados se deben al error experimental. Además, se puede decir que el catalizador heterogéneo presenta una ventaja añadida y es que puede reutilizarse.

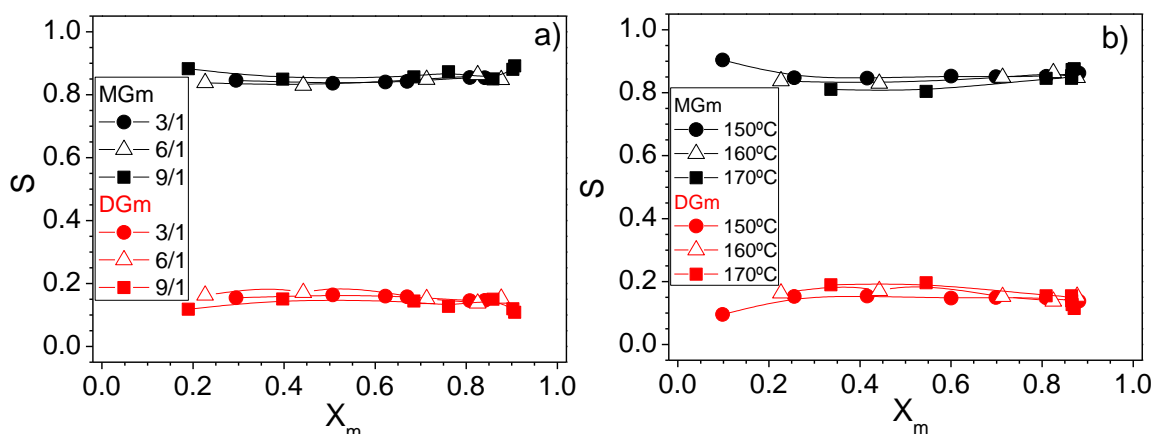


Figura 5.12. Selectividad a mono- y diglicérido de la reacción de esterificación catalítica heterogénea (mesopo-S-fenil-end-SO₃H) del ácido p-metoxicinámico con glicerina variando C_g/C_c y T . a) $T=160^\circ\text{C}$, b) $C_g/C_c= 6/1$.

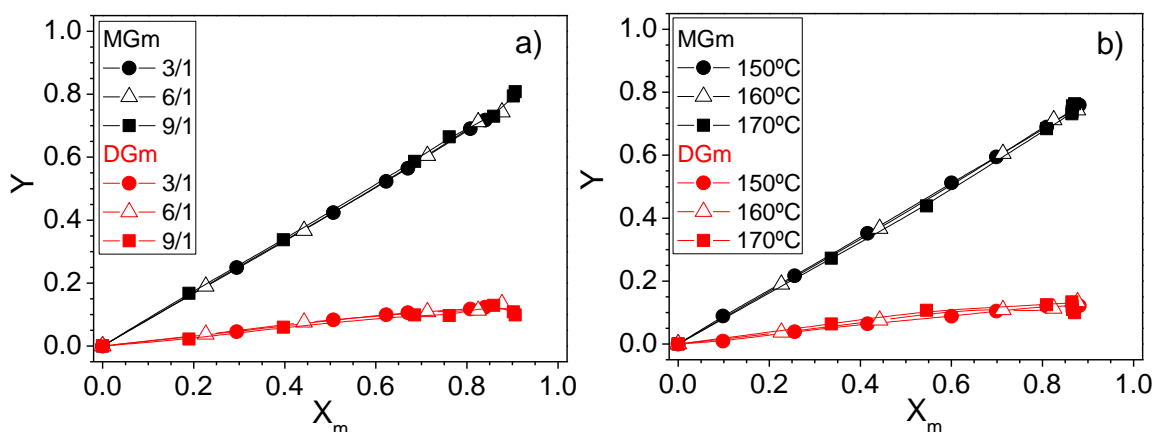


Figura 5.13. Rendimiento a mono- y diglicérido de la reacción de esterificación catalítica hetero-génea (mesopo-S-fenil-end- SO_3H) del ácido p-metoxicinámico con glicerina variando C_g/C_c y T. a) $T=160^\circ\text{C}$, b) $C_g/C_c=6/1$.

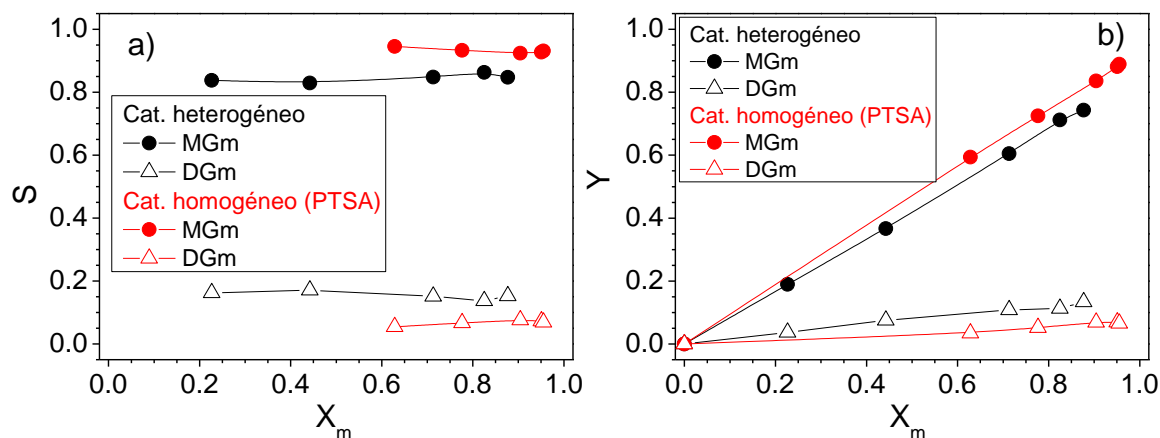


Figura 5.14. Comparación de la reacción de esterificación catalítica heterogénea (mesopo-S-fenil-end- SO_3H) del ácido p-metoxicinámico con glicerina con la catalítica homogénea (PTSA). Condiciones: $T=160^\circ\text{C}$ y $C_g/C_c=6/1$. a) Selectividad, b) Rendimiento.

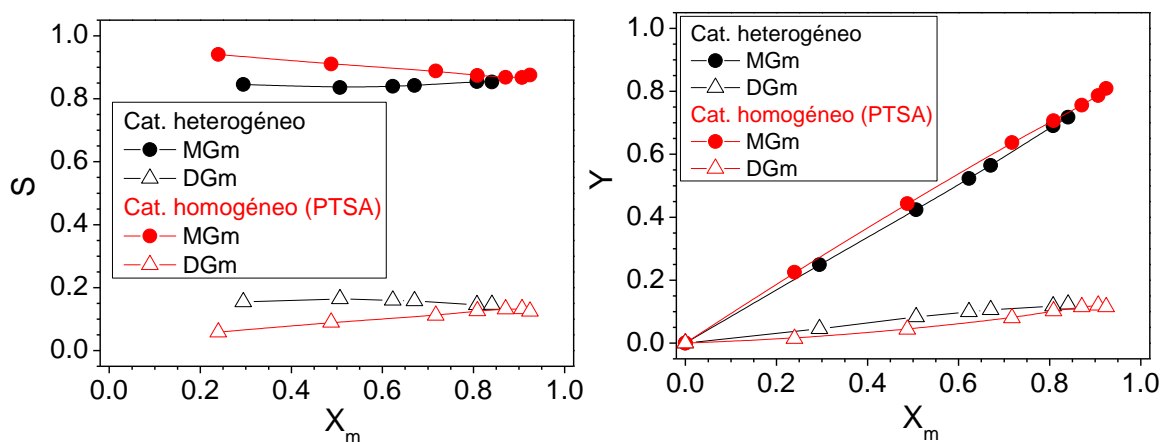


Figura 5.15. Comparación de la reacción de esterificación catalítica heterogénea (mesopo-S-fenil-end- SO_3H) del ácido p-metoxicinámico con glicerina con la catalítica homogénea (PTSA). Condiciones: $T=160^\circ\text{C}$ y $C_g/C_c=3/1$. a) Selectividad, b) Rendimiento.

5.2.2. Determinación del modelo cinético

En este apartado, igual que anteriormente y en función de los resultados obtenidos, se ha llevado a cabo la determinación de un modelo cinético que se ajuste a los datos experimentales.

Esquemas de reacción propuestos

En función de los resultados experimentales obtenidos, se han propuesto distintos esquemas de reacción con sus ecuaciones cinéticas que quedan reflejados en las Tablas 5.9 y 5.10.

En el modelo 1 se han considerado dos reacciones de esterificación en serie, donde el ácido reacciona con la glicerina para dar monoglicérido y este último con otra molécula de ácido para dar diglicérido. En el modelo 2 el esquema de reacción es igual que en el modelo 1 pero en este caso se considera la desactivación del catalizador. Por último, en el modelo 3 se han propuesto dos reacciones de esterificación en serie y una reacción de glicerolisis. Como ya se había explicado en casos anteriores, el diglicérido se produce mediante la esterificación de monoglicérido y ácido mientras que el monoglicérido se puede obtener a través de dos vías; una de ellas es la esterificación de ácido y glicerina y la otra vía es la glicerolisis, por la cual el diglicérido reacciona con la glicerina. En el modelo 3 también se ha considerado la desactivación del catalizador. Del mismo modo que en la esterificación térmica y en la catalítica homogénea, los experimentos se han realizado con exceso de glicerina para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de los productos, aumentar la selectividad a monoglicérido y evitar la formación de triglicéridos.

Tabla 5.9. Esquemas de reacción propuestos.

Esquema	Descripción	Esquema de ecuaciones
A	Dos reacciones de esterificación en serie	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$
B	Dos reacciones de esterificación en serie con desactivación del catalizador	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$ $Cat \xrightarrow{3} (Cat)_D$
C	Dos reacciones de esterificación en serie y una reacción de glicerolisis con desactivación del catalizador	$A + G \xrightarrow{1} MG + W$ $MG + A \xrightarrow{2} DG + W$ $DG + G \xrightarrow{3} 2MG$ $Cat \xrightarrow{4} (Cat)_D$

Tabla 5.10. Modelos cinéticos probados para la esterificación catalítica heterogénea de ácido p-metoxicinámico y glicerina.

Modelo	Esquema	Ecuaciones cinéticas	Parámetros dependientes de T
1	A	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$	k_1 k_2

Tabla 5.10. (continuación) Modelos cinéticos probados para la esterificación catalítica heterogénea de ácido p-metoxicinámico y glicerina.

Modelo	Esquema	Ecuaciones cinéticas	Parámetros dependientes de T
2	B	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$ $\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$	k_1 k_2 k_d
3	C	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G + 2 k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$ $\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G$ $\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G$ $\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$	k_1 k_2 k_3 k_d

Resultados cinéticos

Del mismo modo que en capítulo 3 y 4, se ha procedido a la determinación y elección del modelo cinético que se ajuste correctamente a los datos experimentales. En primer lugar, se ha realizado un ajuste para cada experimento obteniéndose unas constantes cinéticas, en función del modelo aplicado. Después de comprobar que los valores de las constantes siguen la ecuación de Arrhenius [3.3], finalmente (con las energías de activación y los factores preexponenciales obtenidos de la linealización de la ecuación [3.3]) se realiza un ajuste no lineal multiparamétrico con todos los experimentos a la vez (variando temperatura y concentración de reactivos) llegando al modelo cinético final. Las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18 muestran la influencia de la temperatura en las constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste a cada

experimento. Se observa que, para todos los modelos cinéticos aplicados, las constantes siguen la ecuación de Arrhenius. En la Tabla 5.11 quedan reflejados los parámetros cinéticos y estadísticos (SQR, $F_{95\%}$, AICc), obtenidos por el ajuste no lineal multiparamétrico. Se puede decir que el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo 2. Desde el punto de vista físico, las energías de activación tienen valores aceptables y las constantes cinéticas tienen valores positivos. Desde el punto de vista estadístico, la F_{95} de Fischer es la más elevada y el criterio de información de Akaike (AICc) así como el SQR son los más bajos. Las Figuras 5.19, 5.20 y 5.21 representan el error residual en el ajuste de cada modelo cinético. El error residual correspondiente al ajuste del ácido p-metoxicinámico es menor para el modelo 2 que para el resto de modelos probados, apreciándose una clara tendencia en el error para el caso del modelo 1 y 3. Igualmente, se puede observar que el error residual que se obtiene en el ajuste del monoglicérido y del diglicérido es menor para el modelo 2, sobretodo con los datos a tiempos cortos. Las Figuras 5.22 a la 5.29 muestran el ajuste multiparamétrico del modelo 2 a los datos experimentales de los experimentos expuestos en la Tabla 5.4. Se puede concluir que el modelo 2 ajusta bastante bien los datos experimentales. La Tabla 5.12 muestra el modelo cinético final.

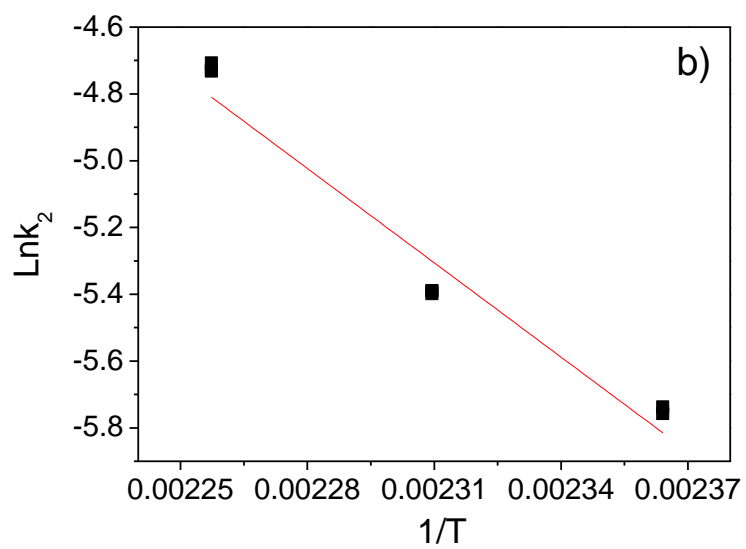
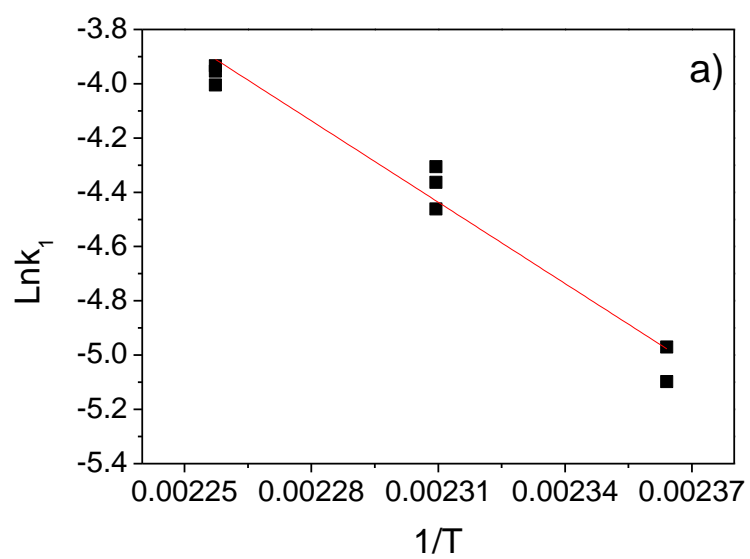


Figura 5.16. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 1.
a) k_1 , b) k_2 .

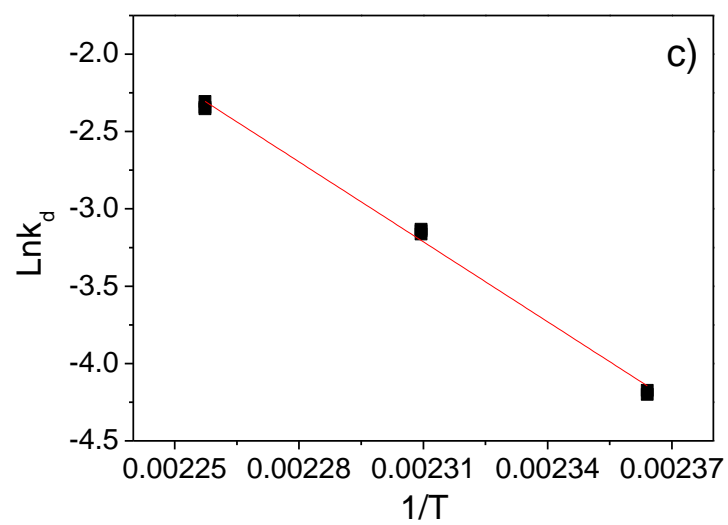
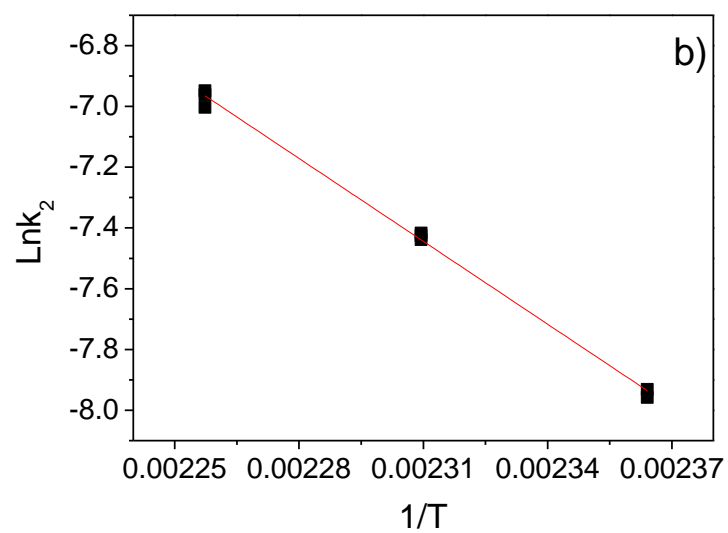
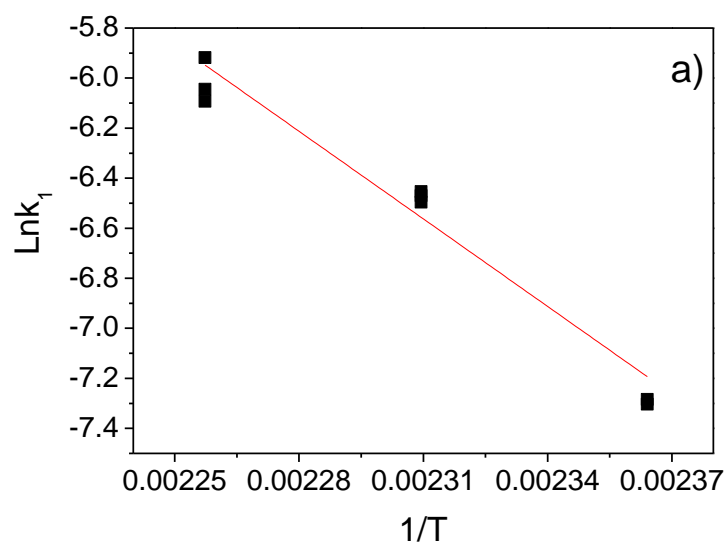


Figura 5.17. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 2. a) k_1 , b) k_2 , c) k_d .

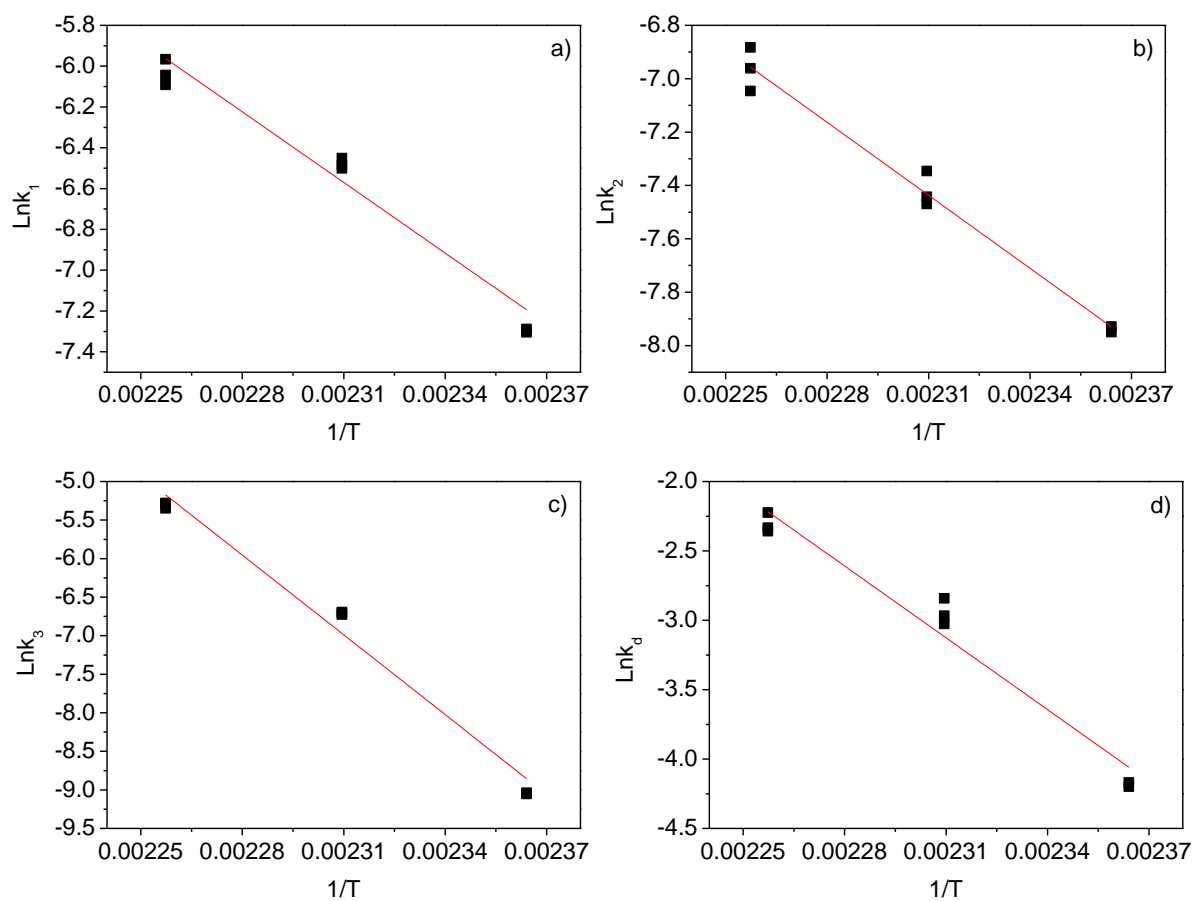


Figura 5.18. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas del modelo 2.
a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_d .

Tabla 5.11. Parámetros cinéticos por ajuste no lineal multiparamétrico.

Modelo	Parámetros cinéticos	Valor \pm error	SRQ	F ₉₅	AICc
1	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,30 \cdot 10^4 \pm 7,70 \cdot 10^2$	2,52	$2,26 \cdot 10^3$	- 824
	$\text{Ln}k_{10}$	$2,53 \cdot 10^1 \pm 1,77$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$9,90 \cdot 10^3 \pm 1,07 \cdot 10^3$			
	$\text{Ln}k_{20}$	$1,76 \cdot 10^1 \pm 2,45$			
2	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,05 \cdot 10^4 \pm 6,82 \cdot 10^2$	1,00	$4,55 \cdot 10^3$	-997
	$\text{Ln}k_{10}$	$1,78 \cdot 10^1 \pm 1,57$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$8,32 \cdot 10^3 \pm 1,18 \cdot 10^3$			
	$\text{Ln}k_{20}$	$1,18 \cdot 10^1 \pm 2,72$			
	$(E_a/R)_{k_d}$	$1,25 \cdot 10^4 \pm 1,84 \cdot 10^3$			
	$\text{Ln}k_{d0}$	$2,60 \cdot 10^1 \pm 4,22$			
3	$(E_a/R)_{k_1}$	$1,04 \cdot 10^4 \pm 8,90 \cdot 10^2$	1,23	$2,08 \cdot 10^3$	-788
	$\text{Ln}k_{10}$	$1,76 \cdot 10^1 \pm 2,06$			
	$(E_a/R)_{k_2}$	$8,20 \cdot 10^3 \pm 2,20 \cdot 10^3$			
	$\text{Ln}k_{20}$	$1,14 \cdot 10^1 \pm 5,09$			
	$(E_a/R)_{k_3}$	$1,60 \cdot 10^4 \pm 2,80 \cdot 10^4$			
	$\text{Ln}k_{30}$	$2,85 \cdot 10^{-1} \pm 6,41 \cdot 10^1$			
	$(E_a/R)_{k_d}$	$1,18 \cdot 10^4 \pm 2,10 \cdot 10^3$			
	$\text{Ln}k_{d0}$	$2,45 \cdot 10^1 \pm 4,79$			

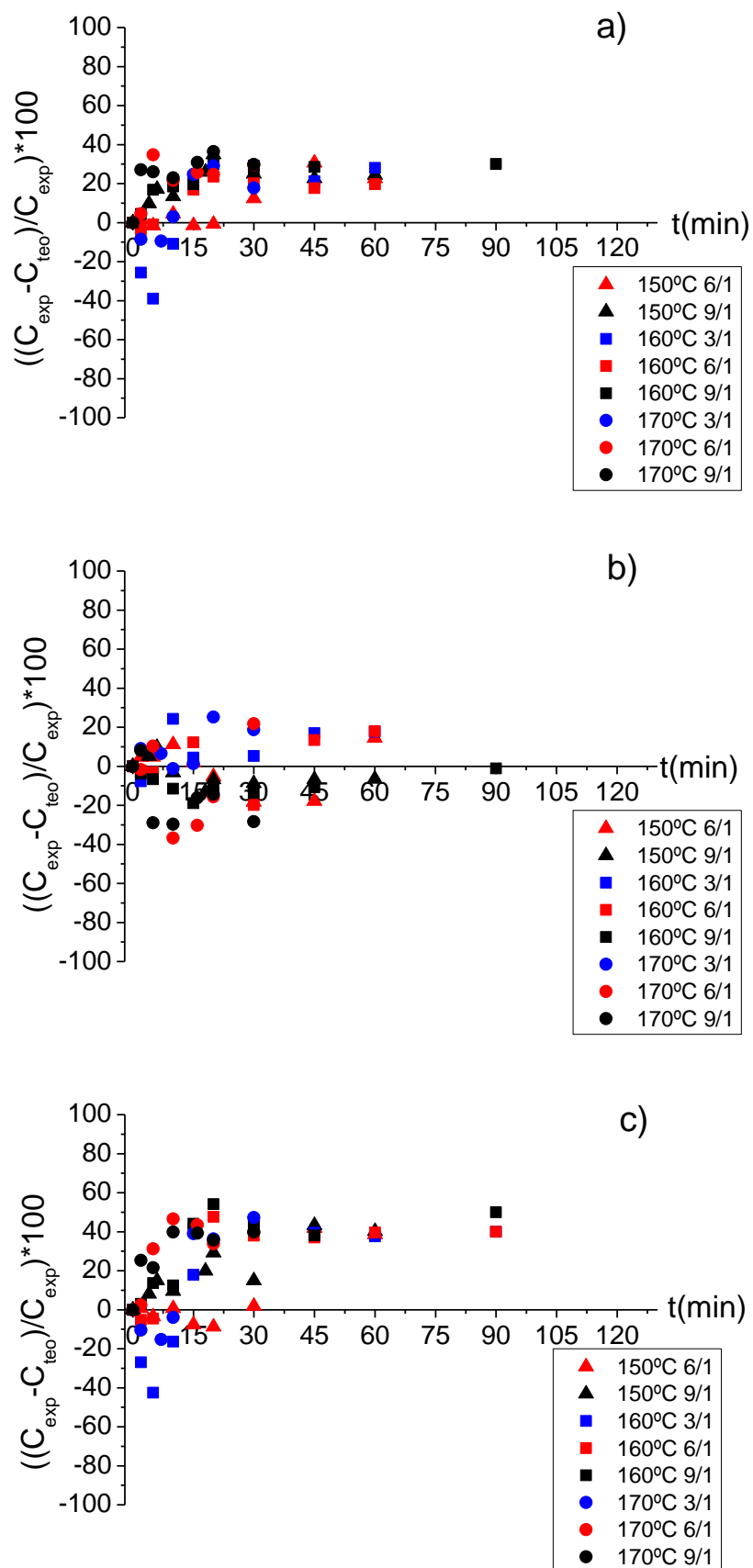


Figura 5.19. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al ácido p-metoxicinámico.
a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

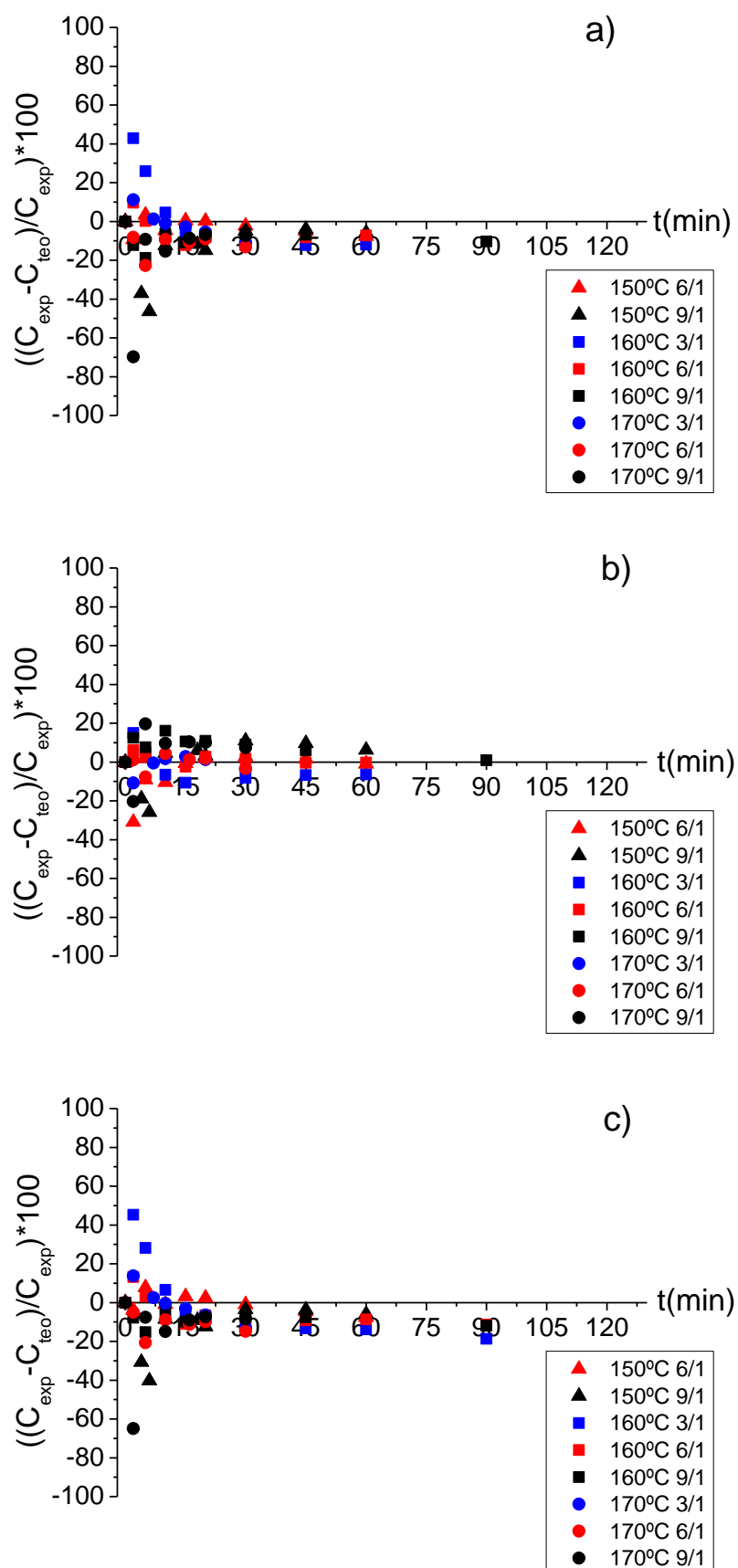


Figura 5.20. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al monoglicérido del ácido p-metoxicinámico. a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

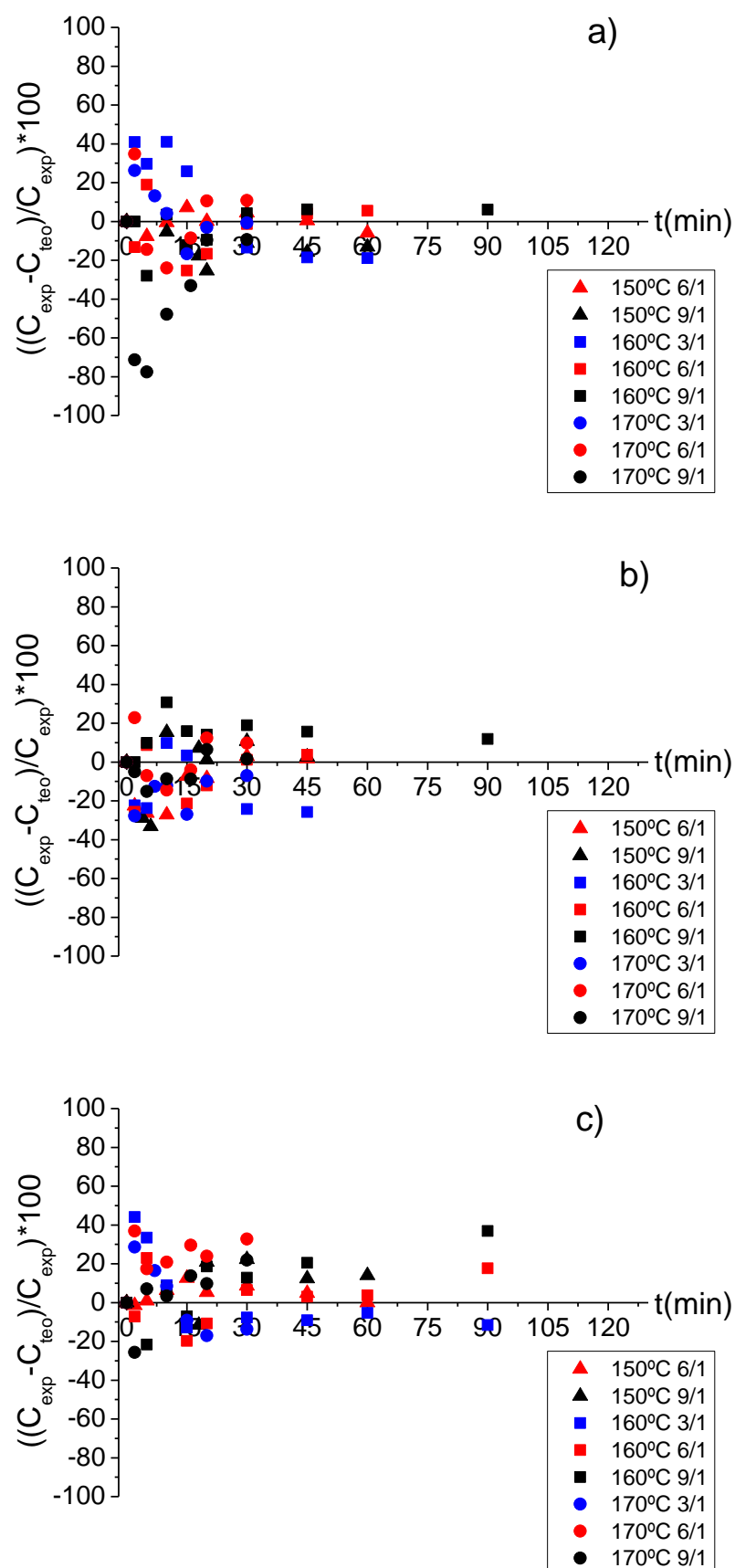


Figura 5.21. Análisis de residuos frente al tiempo del ajuste al diglicérido del ácido p-metoxicinámico. a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3.

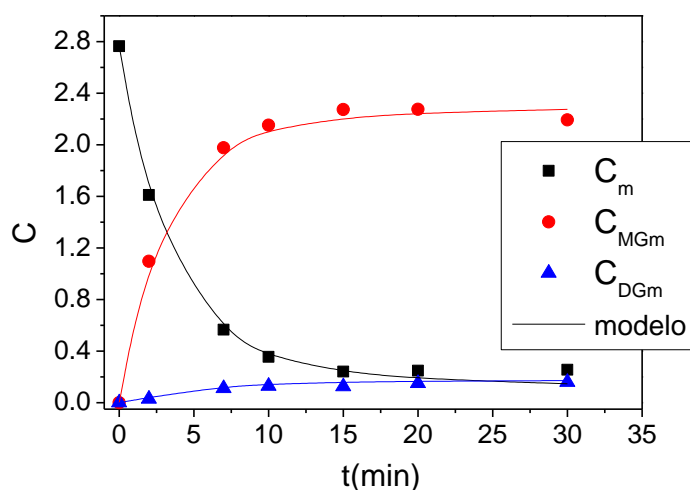


Figura 5.22. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM1 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=170^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$.

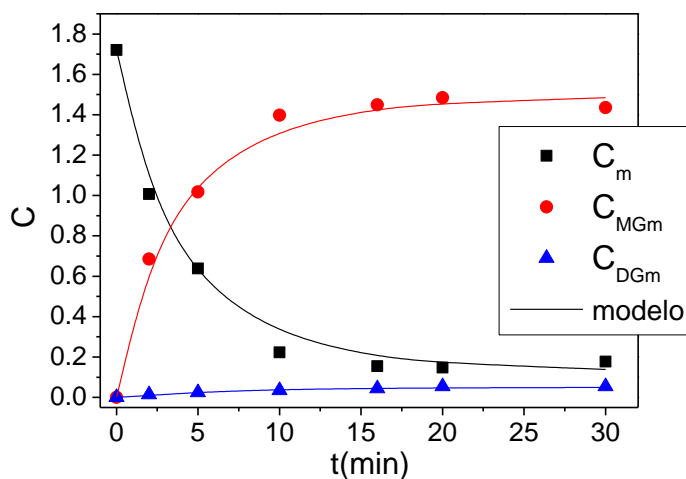


Figura 5.23. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM2 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=170^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

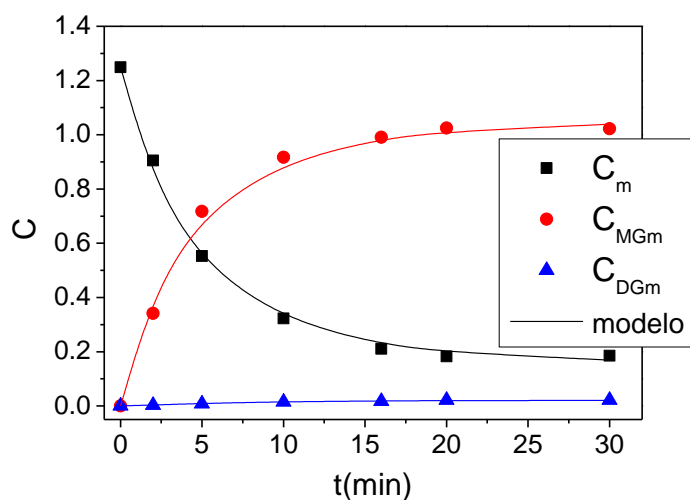


Figura 5.24. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM3 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=170^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=9/1$.

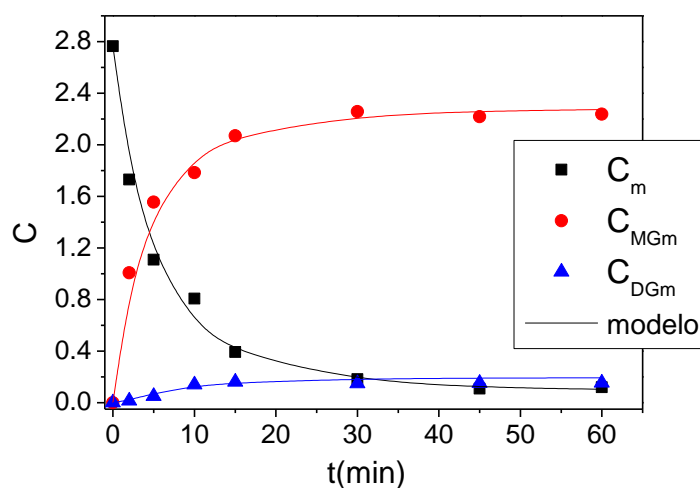


Figura 5.25. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM4 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=3/1$.

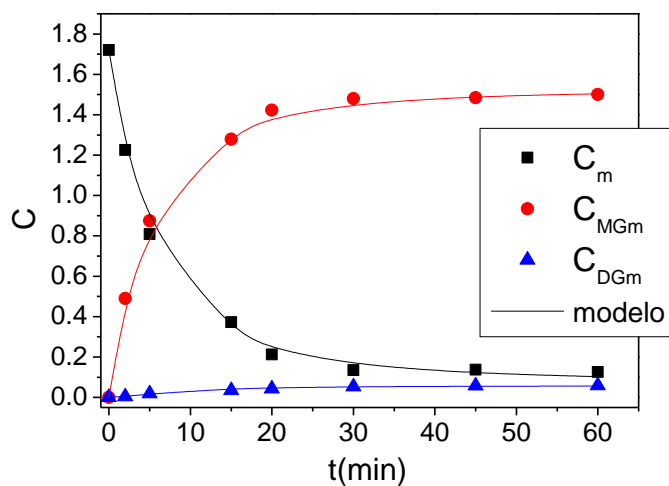


Figura 5.26. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM5 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

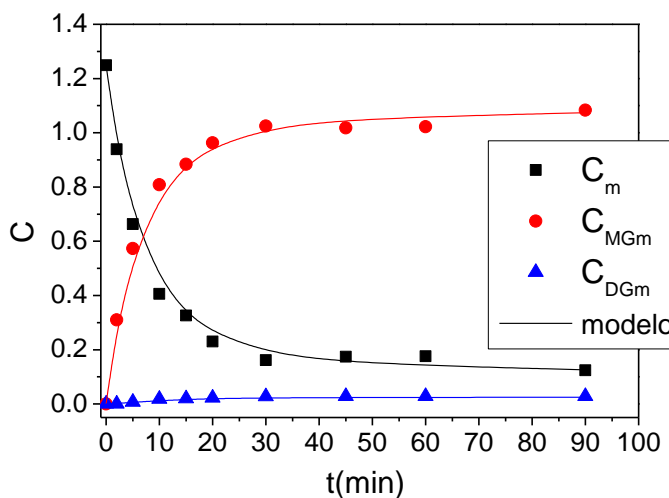


Figura 5.27. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM6 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=9/1$.

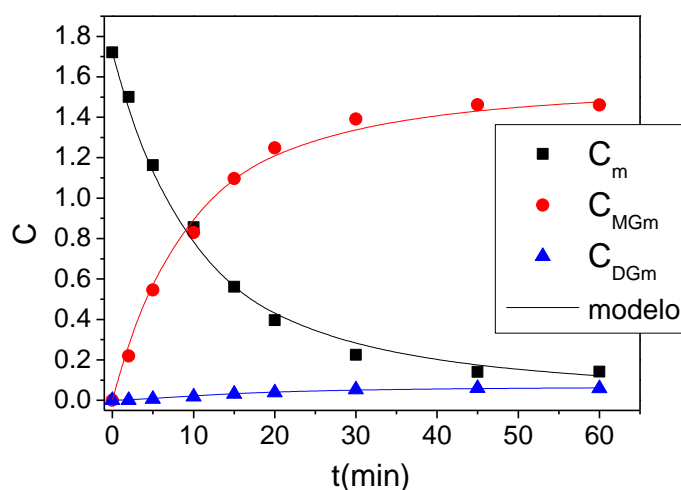


Figura 5.28. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM7 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$.

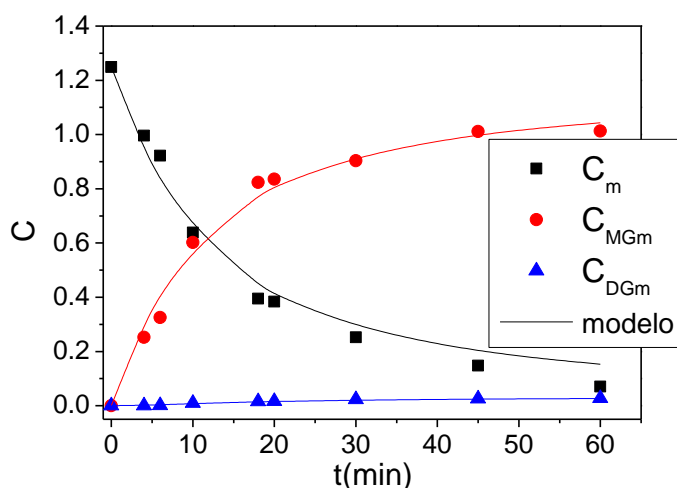


Figura 5.29. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción del experimento HtM8 y el ajuste no lineal multiparamétrico del modelo 2. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=9/1$.

Tabla 5.12. Modelo y Parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple.

$r_1 = e^{\text{Ln}k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_m \cdot C_G \cdot C_{\text{Cat}}$ $r_2 = e^{\text{Ln}k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{\text{MG}} \cdot C_m \cdot C_{\text{Cat}}$ $r_3 = e^{\text{Ln}k_{d0} + E_{ad}/R \cdot T} \cdot C_{\text{Cat}}$		$\frac{dC_m}{dt} = -r_1 - r_2$ $\frac{dC_{\text{MG}}}{dt} = r_1 - r_2$ $\frac{dC_{\text{DG}}}{dt} = r_2$ $\frac{dC_{\text{Cat}}}{dt} = -r_3$		
Parámetro	$\text{Ln}k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (k)} \pm \text{error}$	SQR	F
$k_1 \text{ (L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}})$	$1,78 \cdot 10^1 \pm 1,57$	$1,05 \cdot 10^4 \pm 6,82 \cdot 10^2$	1,00	$4,55 \cdot 10^3$
$k_2 \text{ (L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}})$	$1,18 \cdot 10^1 \pm 2,72$	$8,32 \cdot 10^3 \pm 1,18 \cdot 10^3$		
$k_d \text{ (min}^{-1})$	$2,60 \cdot 10^1 \pm 4,22$	$1,25 \cdot 10^4 \pm 1,84 \cdot 10^3$		

Las Tabla 5.13 y 5.14 muestran las constantes cinéticas obtenidas mediante la ecuación [3.3] y los parámetros cinéticos del modelo final, así como el parámetro E_a/R .

Como se demuestra en la Figura 5.17 y en la Tabla 5.13, las constantes cinéticas siguen la ecuación de Arrhenius indicando que su valor es mayor cuanto mayor es la temperatura. Del mismo modo que ocurría para el caso de la esterificación con PTSA, se puede apreciar que la constante k_1 es mayor que la K_2 para todas las temperaturas de trabajo. Esto indica que la velocidad de formación del monoglicérido es mayor que la del diglicérido. De nuevo se corrobora que ante un exceso de glicerina es más probable que se forme monoglicérido, además de ser más fácil desde el punto de vista estructural. La constante de desactivación del catalizador (k_d) vuelve a ser mayor que las constantes de formación de los productos. Este hecho indica que la reacción de desactivación se produce a una mayor velocidad que el resto. Además, como muestra el parámetro E_a/R , se ve más influenciada por la temperatura que las otras reacciones con lo que, para evitar la desactivación del catalizador, es más favorable trabajar a bajas temperaturas y vuelve a ser bueno introducir una cantidad de catalizador suficiente como para que esta reacción no afecte al proceso.

Tabla 5.13. Constantes cinéticas obtenidas a partir del modelo cinético elegido.

Constantes	T=150°C	T=160°C	T=170°C
k_1	$8,91 \cdot 10^{-4} \pm 3,77 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-3} \pm 8,00 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-3} \pm 8,34 \cdot 10^{-5}$
k_2	$3,82 \cdot 10^{-4} \pm 2,66 \cdot 10^{-5}$	$6,02 \cdot 10^{-4} \pm 3,12 \cdot 10^{-6}$	$9,29 \cdot 10^{-4} \pm 5,24 \cdot 10^{-5}$
k_d	$2,87 \cdot 10^{-2} \pm 3,74 \cdot 10^{-3}$	$5,68 \cdot 10^{-2} \pm 1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-1} \pm 7,25 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.14. Parámetro E_a/R para cada constante cinética.

Constantes	E_a/R (K)
k_1	$1,05 \cdot 10^4 \pm 6,82 \cdot 10^2$
k_2	$8,32 \cdot 10^3 \pm 1,18 \cdot 10^3$
k_d	$1,25 \cdot 10^4 \pm 1,84 \cdot 10^3$

5.3. DISCUSION Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se hace una comparación de los resultados obtenidos en el estudio cinético de la esterificación de ácido p-metoxicinámico con glicerina en presencia de un catalizador heterogéneo, con datos bibliográficos de reacciones similares a la estudiada en este apartado, y con los obtenidos para la reacción catalítica homogénea del capítulo 4.

En la Tabla 5.15 se muestran las constantes cinéticas para la reacción con PTSA y con el catalizador mesoporoso, obtenidas mediante la ecuación 3.3 y los parámetros cinéticos de cada modelo (catalítico homogéneo y heterogéneo). Comparando las constantes cinéticas k_1 y k_2 se puede apreciar que la velocidad de formación de los productos (tanto mono- como diglicérido), para el caso de la reacción de esterificación con PTSA, es mayor que la correspondiente a la esterificación con el catalizador mesoporoso. Este resultado es lógico ya que los centros activos de un catalizador heterogéneo se encuentran menos expuestos que los de un homogéneo y, por tanto, la velocidad de la reacción se ve mermada. Sin embargo, como demuestran los datos de la Tabla 5.15 y la Figura 5.30, las constantes de desactivación son muy similares tanto para el catalizador homogéneo como para el heterogéneo indicando que su velocidad de desactivación es parecida. En este aspecto el proceso de “endcapping” no mejora la estabilidad del catalizador heterogéneo. Observando los valores del parámetro E_a/R reflejados en la Tabla 5.16, se puede decir que el catalizador homogéneo es más estable a los cambios de temperatura que el heterogéneo y que, para ambos catalizadores, se obtiene una conversión final muy similar para las mismas condiciones de reacción.

Para la determinación de la cinética de esta esterificación se ha considerado el mismo esquema de reacción (con sus ecuaciones cinéticas correspondientes) que para el catalizador homogéneo en el que se proponen dos esterificaciones en serie y la desactivación del catalizador. Como ya se ha comentado en párrafos anteriores, se considera que la reacción sigue un mecanismo pseudo-homogéneo donde los fenómenos de adsorción de las especies en la superficie del catalizador se suponen despreciables. Una de las razones por las que se ha propuesto este mecanismo es que el catalizador mesoporoso presenta un tamaño de poro lo suficientemente grande como para

considerar que no se ejerce ninguna resistencia a la entrada de reactantes ni a la salida de los productos a través de los poros (limitación al transporte interno despreciable). En el caso del catalizador mesoporoso (mesopo-S-fenil-end-SO₃H hecho en Isopropanol) y como se muestra en la Figura 5.3, la mayor parte de los poros tienen un diámetro de entre 30 a 60 nm (son mesoporos pero bastante abiertos) y por tanto, podría considerarse despreciable la limitación a la transferencia de materia, como se indica en otros estudios (Yadav y Thathagar, 2002). Además, mediante el criterio de Weisz-Prater y el de Mears que permiten determinar si hay limitaciones al transporte interno y externo, se ha confirmado que no existe ninguna de estas limitaciones. Según el criterio de Weisz-Prater, para que no exista transporte interno el parámetro que se determina no debe ser mayor que 1. En el presente trabajo su valor es muy inferior a 1 ($5,14 \cdot 10^{-6}$). En el criterio de Mears, para afirmar que no hay transporte externo el parámetro determinado no debe superar el valor de 0,15. En este caso el valor es $2,01 \cdot 10^{-5}$. Otra de las razones por las que se podría considerar este mecanismo es que en los modelos cinéticos el orden parcial de reacción para cada reactivo considerado es 1, como sucede en reacciones de esterificación en sistemas monofásicos. La propuesta de un mecanismo pseudo-homogéneo se apoya en otros estudios sobre reacciones de esterificación con catalizadores heterogéneos encontrados en literatura. Es el caso del estudio de la reacción de esterificación de ácido mirístico con metanol utilizando óxido de zirconio sulfatado (SO₄²⁻/ZrO₂) como catalizador (Rattanaphra y col., 2011). Estos autores estudiaron el efecto de la temperatura (120-170°C) y de la relación molar ácido/glicerina (1/4-1/20) determinando un modelo cinético pseudo-homogéneo de orden 2 (orden 1 respecto del ácido y del alcohol). Como se puede apreciar, los experimentos se hicieron en un intervalo de relación molar ácido/glicerina que incluye algunas relaciones molares probadas en la presente Tesis. Para esta reacción se obtuvieron las constantes cinéticas de la velocidad de formación del monoéster que aparecen en la Tabla 5.17. Haciendo una comparación de los valores de dichas constantes con los obtenidos para el caso del monoglicérido del ácido p-metoxicinámico, reflejados en la Tabla 5.15, se puede decir que estos últimos serían ligeramente mayores. Aunque otros estudios indican que los alcoholes primarios simples son más reactivos (Marchetti, 2008; Sarkar y col., 2010), es

posible que la estructura de la zirconia sulfatada presente una porosidad pequeña, además de un tamaño de partícula mayor. Esto implicaría cierta influencia de la difusión interna en la esterificación de metanol y ácido mirístico, lo que también sugiere la relativamente baja energía de activación obtenida por Rattanaphra y col. (ellos mismos dan valores de energías de activación para otros estudios que doblan el obtenido por ellos). La energía de activación correspondiente a la formación del monoéster del ácido mirístico ($2,25 \cdot 10^4$ J/mol) también es menor que la obtenida para el monoglicérido del ácido p-metoxicinámico ($8,77 \cdot 10^4$ J/mol).

Otros autores como Sarkar et al. (2010) consideraron que la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol realizada entre 60 y 80°C para obtener un monoéster, en presencia de un catalizador mesoporoso (SnO_2/WO_3), seguía un esquema de reacción pseudo-homogéneo y la razón principal para considerarlo era que la reacción se llevó a cabo con un exceso del alcohol (120/1, alcohol/ácido). El valor de la energía de activación obtenida para la formación del monoéster fue de 39,5 kJ/mol. Se puede hacer una comparación de este valor con el obtenido en el estudio de Rattanaphra et al. (2010) (22,5 kJ/mol) y con el de la formación del monoglicérido del ácido p-metoxicinámico (87,7 kJ/mol). Se puede apreciar que, según va aumentando el tamaño del alcohol (metanol, etanol, glicerol), el valor de la energía de activación se va incrementando indicando que el tamaño del alcohol influye en que se produzca con mayor o menor dificultad la interacción entre el ácido y el alcohol. Igualmente, otra causa puede ser la actividad del catalizador, siendo menos activo el mesoporoso utilizado en el presente trabajo.

Se puede hacer una comparación de los resultados obtenidos de la reacción de esterificación de ácido p-metoxicinámico con glicerina en presencia de un catalizador mesoporoso sulfonado (mesopo-S-fenil-end- SO_3H hecho en Isopropanol) con otros trabajos donde se realiza una esterificación con este mismo alcohol, con un catalizador parecido y con un ácido distinto. Es el caso de la reacción de esterificación de ácido láurico con glicerina en presencia de un catalizador mesoporoso ordenado sulfonado ($\text{HSO}_3\text{SBA-15}$) para obtener un monoglicérido de interés industrial (Hermida y col., 2011). Estos autores estudiaron la influencia de la temperatura (140-160°C), la concentración del catalizador y la relación molar glicerina/ácido (2/1-4/1). Determinaron una

cinética de orden 2 (orden 1 con respecto a la glicerina y al ácido), considerando únicamente la reacción de formación de monoglicérido, sin reversibilidad. Las constantes cinéticas de la formación del monoglicérido del ácido láurico se muestran en la Tabla 5.18. Se observa que dichas constantes son parecidas a las obtenidas para la formación del monoglicérido del ácido metoxicinámico (k_1), mostradas en la Tabla 5.15, lo que parecería razonable para ácidos de similar acidez (pK_a). Por otra parte, la energía de activación para la esterificación de glicerina con ácido láurico sobre HSO₃SBA-15 es de 42 kJ/mol, algo más baja que las de las constantes cinéticas aquí obtenidas, lo que, dada la estrechez del poro medio del mesoporoso estructurado ($7,5 \pm 1,5$ nm), podría deberse a un control difusional interno.

Tabla 5.15. Constantes cinéticas. Esterificación del ácido p-metoxicinámico con glicerina en presencia de un catalizador.

Ctes (*)	T=150°C		T=160°C		T=170°C	
	PTSA	Meso- poroso	PTSA	Meso- poroso	PTSA	Meso- poroso
k_1	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$8,18 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$
k_2	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$6,02 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$9,29 \cdot 10^{-4}$
k_d	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \cdot 10^{-2}$	$5,68 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$

* unidades de la constante cinética: $L^2/(\text{mol} \cdot g_{\text{cat}} \cdot \text{min})$. La de desactivación es min^{-1} .

Tabla 5.16. Comparación del parámetro E_a/R .

E_a/R (K)	Reacción con PTSA	Reacción con mesopo-S-fenil-end- SO ₃ H (lpr)
	p-metoxicinámico	p-metoxicinámico
E_{a_1}/R	$7,79 \cdot 10^3 \pm 3,40 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^4 \pm 6,82 \cdot 10^2$
E_{a_2}/R	$5,01 \cdot 10^3 \pm 1,17 \cdot 10^3$	$8,32 \cdot 10^3 \pm 1,18 \cdot 10^3$
E_{a_d}/R	$1,19 \cdot 10^4 \pm 1,03 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^4 \pm 1,84 \cdot 10^3$

Tabla 5.17. Constantes cinéticas de la velocidad de formación del monoéster del ácido mirístico y metanol (Rattanaphra y col., 2011).

Constantes $L^2/(\text{mol} \cdot g_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	T=150°C	T=170°C
k	$5,29 \cdot 10^{-4}$	$7,48 \cdot 10^{-4}$

Tabla 5.18. Constantes cinéticas de la velocidad de formación del monoglicérido del ácido láurico (Hermida y col., 2011).

Constante específica $L^2/(\text{mol} \cdot g_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	T=150°C	T=160	T=170°C
k	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$

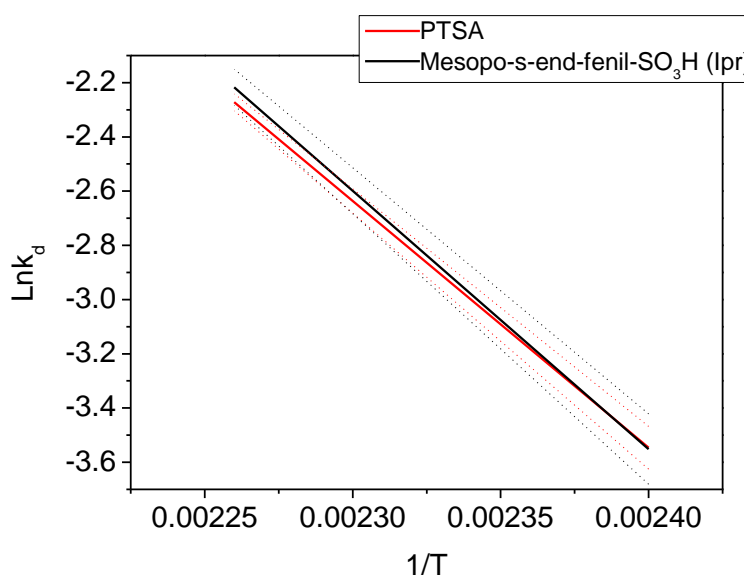


Figura 5.30. Influencia de la temperatura en las constante cinética de desactivación.

5.4. BIBLIOGRAFÍA

- Aleksey, B. y A. Gross (1994). "Production of Monoglycerides by enzymatic transesterification", Opta Food Ingredientents, Inc. **5,316,927**.
- Boveri, M.; J. Aguilar-Pliego; C. Márquez-Alvarez; J. Pérez-Pariente y E. Sastre (2005). "Synthesis optimization of pore size tuned HSO₃-(CH₂)₃-MCM-41 catalysts for glycerol monoesters preparation". Stud. Surf. Sci. Catal. J. Čejka, N. Žilková yP. Nachtigall, Elsevier. **Volume 158, Part B:** 1549-1556.
- Chan, K.-W.; Y.-T. Tsai; H.-m. Lin y M.-J. Lee (2010). "Esterification of adipic acid with methanol over Amberlyst 35." *J. Taiw. In.Chem. Eng* **41**(4): 414-420.
- Chen, Y.; J. Han y H. Zhang (2008). "Facile synthesis and characterization of acid–base bifunctionalized mesoporous silica." *Applied Surface Science* **254**(18): 5967-5974.

- Cheng, Y.; Y. Feng; Y. Ren; X. Liu; A. Gao; B. He; F. Yan y J. Li (2012). "Comprehensive kinetic studies of acidic oil continuous esterification by cation-exchange resin in fixed bed reactors." *Bioresour. Technol.*(0).
- Devulapelli, V. G. y H.-S. Weng (2009). "Esterification of 4-methoxyphenylacetic acid with dimethyl carbonate over mesoporous sulfated zirconia." *Catal. Commun.* **10**(13): 1711-1717.
- Díaz, I.; F. Mohino; J. n. Pérez-Pariente y E. Sastre (2001). "Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid." *Appl. Catal. A: Gen* **205**(1–2): 19-30.
- Giacometti, J.; F. Giacometti; Č. Milin y Đ. a. Vasić-Rački (2001). "Kinetic characterisation of enzymatic esterification in a solvent system: adsorptive control of water with molecular sieves." *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **11**(4–6): 921-928.
- Hermida, L.; A. Z. Abdullah y A. R. Mohamed (2011). "Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst." *Chem. Eng. J.* **174**(2–3): 668-676.
- Induri, S.; S. Sengupta y J. Basu (2010). "A kinetic approach to the esterification of maleic anhydride with methanol on H-Y zeolite." *J. Ind. Eng. Chem.* **16**(3): 467-473.
- Juan, J. C.; J. Zhang y M. A. Yarmo (2007). "12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition." *J.Mol.Catal.A:Chem.* **267**(1-2): 265-271.
- Kapoor, M. y M. N. Gupta (2012). "Obtaining monoglycerides by esterification of glycerol with palmitic acid using some high activity preparations of *Candida antarctica* lipase B." *Process Biochem.* **47**(3): 503-508.
- Kirumakki, S.; N. Nagaraju y S. Narayanan (2004). "A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H[beta], HY and HZSM5." *Applied Catalysis A: General* **273**(1-2): 1-9.
- Kotwal, M.; S. S. Deshpande y D. Srinivas (2011). "Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst." *Catal. Commun.* **12**(14): 1302-1306.
- Langone, M.; M. De Abreu; M. Rezende y G. Sant'Anna (2002). "Enzymatic synthesis of medium chain monoglycerides in a solvent-free system." *Appl. Biochem. Biotechnol.* **98-100**(1): 987-996.
- Lee, G.-S.; A. Widjaja y Y.-H. Ju (2006). "Enzymatic Synthesis of Cinnamic Acid Derivatives." *Biotechnol. Lett* **28**(8): 581-585.
- Marchetti, J. M. E., A. (2008). "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides." *Biomass and Bioenergy* **32**: 892-895.
- Mbaraka, I.; D. Radu; V. Lin y B. Shanks (2003). "Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid." *J.Catal.* **219**(2): 329-336.
- Miao, S. y B. Shanks (2011). "Mechanism of acetic acid esterification over sulfonic acid-functionalized mesoporous silica." *J.Catal.* **279**(1): 136-143.
- Orjuela, A.; A. J. Yanez; A. Santhanakrishnan; C. T. Lira y D. J. Miller (2012). "Kinetics of mixed succinic acid/acetic acid esterification with Amberlyst 70 ion exchange resin as catalyst." *Chem. Eng. J.*(0).

- Palani, A.; N. Gokulakrishnan; M. Palanichamy y A. Pandurangan (2006). "Transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate over Al-Zn-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves." *Applied Catalysis A: General* **304**(0): 152-158.
- Perez-Pariente, J.; I. Diaz; F. Mohino y E. Sastre (2003). "Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts." *Appl. Catal. A: Gen* **254**: 173-188.
- Rattanaphra, D.; A. P. Harvey; A. Thanapimmetha y P. Srinophakun (2011). "Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia." *Renew. Energ.* **36**(10): 2679-2686.
- Saha, B. y M. Mohan Sharma (1996). "Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: ion-exchange resins as catalysts." *React. Funct. Polym.* **28**(3): 263-278.
- Sarkar, A.; S. K. Ghosh y P. Pramanik (2010). "Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO₂/WO₃ towards oleic acid esterification." *J.Mol.Catal.A:Chem.* **327**(1-2): 73-79.
- Sejido, F. T.; Y. Mansoori y N. Goodarzi (2005). "Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition." *J.Mol.Catal.A:Chem.* **240**(1-2): 186-190.
- Shi, J.; G. Liu; Z. Fan; L. Nie; Z. Zhang; W. Zhang; Q. Huo; W. Yan y M. Jia (2011). "Amorphous mesoporous aluminophosphate as highly efficient heterogeneous catalysts for transesterification of diethyl carbonate with dimethyl carbonate." *Catal. Commun.* **12**(8): 721-725.
- Tamayo, J. J.; M. Ladero; V. E. Santos y F. García-Ochoa (2012). "Esterification of benzoic acid and glycerol to α -monobenzoate glycerol in solventless media using an industrial free *Candida antarctica* lipase B." *Process Biochem.* **47**(2): 243-250.
- Teo, H. y B. Saha (2004). "Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol: Kinetic Studies." *J.Catal.* **228** (1): 174-182.
- Tesser, R.; L. Casale; D. Verde; M. Di Serio y E. Santacesaria (2010). "Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins." *Chem. Eng. J.* **157**(2-3): 539-550.
- Tsai, Y.-T.; H.-m. Lin y M.-J. Lee (2011). "Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over Amberlyst 36." *Chem. Eng. J.* **171**(3): 1367-1372.
- Yadav, G. D. y M. B. Thathagar (2002). "Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts." *React. Funct. Polym.* **52**(2): 99-110.

6. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO



6. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO

Como se ha indicado en la Introducción de la presente Tesis, las aplicaciones de los monoglicéridos de los ácidos cinámico y metoxicinámico son variadas, pero, en este trabajo, se han considerado de mayor interés sus aplicaciones en la industria cosmética, particularmente como filtros ultravioleta en las lociones y cremas solares. Sin embargo, podrían también considerarse otros usos ya que, en base a la bibliografía, los monoésteres de glicerina con ácidos carboxílicos tienen múltiples aplicaciones en la industria cosmética. Algunos ejemplos son su uso como emolientes, emulsionantes, lubricantes y dispersantes (Aleksey y Gross, 1994; Thengumpillil y col., 2002; Pagliaro y Rossi, 2008).

En este capítulo se ha llevado a cabo la caracterización de los monoglicéridos obtenidos mediante la esterificación de glicerina con los ácidos antes mencionados. Para ello, y en primer lugar, se ha medido la hidrofobicidad de los compuestos de interés, propiedad relacionada con la transdermicidad (Nohynek y Schaefer, 2001; Holser, 2008). Posteriormente, se ha determinado la actividad solar de dichos monoésteres mediante la medida del factor de protección solar (SPF) y por último, se ha estudiado su fotoestabilidad.

6.1. MEDIDA DE LA HIDROFOBICIDAD/HIDROFILICIDAD

Como ya se ha comentado en el capítulo 1, cuando una crema solar es aplicada sobre la piel, los compuestos que actúan como filtros ultravioleta pueden traspasar la epidermis, pudiendo llegar al torrente sanguíneo y ocasionar problemas endocrinos, entre otros. Además de dichos fotoprotectores, existen otros compuestos químicos, utilizados en la industria farmacéutica y cosmética, que pueden provocar problemas de salud debido a su transdermicidad. Un ejemplo de ello son los parabenos (ésteres del ácido p-hidroxibenzoico) que son ampliamente usados como agentes antimicrobianos en formulaciones farmacéuticas y cosméticas. Estos compuestos se caracterizan por poseer un bajo peso molecular y una alta lipofilicidad, provocando su gran permeabilidad a través de la piel. Algunos estudios indican que los parabenos pueden afectar en la actividad estrógena (Tan y Yin, 2005) y

se ha barajado la hipótesis de un posible enlace de estos compuestos con la aparición de cáncer de pecho (Induri y col., 2010; Rattanaphra y col., 2011). Para reducir la absorción de los parabenos a través de la piel, Nicoli y col. (2008) utilizaron nicotinamida, un compuesto hidrofílico muy utilizado como ingrediente activo en cosméticos. En dicho estudio se demostró que la asociación de los parabenos con la nicotinamida reduce de manera significativa la permeabilidad de los ésteres a través de la piel, aumenta la solubilidad de los mismos en agua y, por tanto, reduciendo su riesgo toxicológico (Sarkar y col., 2010).

Existen numerosos estudios que intentan explicar de qué depende la transdermicidad de algunos compuestos químicos (Godin y Tóuitou, 2007; Dancik y col., 2012). La capacidad de los ingredientes que se encuentran en los cosméticos de uso tópico para atravesar la piel depende de varios factores, entre los que destaca la hidrofobicidad/hidrofiliidad y el peso molecular de los mismos. Algunos autores analizaron el efecto de la lipofiliidad y del peso molecular de ciertos compuestos (aminoácidos y dipeptidos) en su transdermicidad. Se determinó que la lipofiliidad es dominante frente al peso molecular y se concluyó que el paso de estos compuestos a través de la piel se puede estimar con una ecuación donde la permeabilidad es función de la lipofiliidad de los compuestos de estudio (Devulapelli y Weng, 2009). Cuanto más lipofílico sea el compuesto mayor es su transdermicidad.

En este apartado se ha llevado a cabo un estudio comparativo del grado de hidrofobicidad/hidrofiliidad de los compuestos fotoprotectores sintetizados, de sus ácidos de partida y del compuesto de referencia. Para determinar la hidrofobicidad/hidrofiliidad de los monoglicéridos de ambos ácidos fenólicos, se mide su coeficiente de reparto octanol/agua (K_{ow} o P_{ow}) descrito en el apartado 2.4.2. En literatura se han encontrado algunos métodos para la determinación de este coeficiente, como por ejemplo el “método del frasco agitador” (OECD, 1995) y el método CLAR (OECD, 2004). En el presente trabajo se ha utilizado el método CLAR, descrito en el apartado 2.4.2 de la presente memoria. Cuanto mayor es el valor de este coeficiente, mayor es la hidrofobicidad del compuesto y por tanto mayor es su lipofiliidad. Uno de los objetivos del presente trabajo es obtener compuestos más hidrofílicos que el OMC u octil-p-metoxicinamato (uno de los compuestos más utilizado en las

cremas solares como filtro ultravioleta). Con la determinación de este parámetro se demuestra si los monoésteres obtenidos en la esterificación de glicerina con los ácidos en estudio cumplen con el objetivo.

En primer lugar, para llevar a cabo el método CLAR se debe hacer un calibrado. Para ello, se determina el tiempo de retención, en la columna C-18 de HPLC, de los compuestos patrones, de los monoglicéridos de interés así como de sus ácidos de partida (ácido cinámico y metoxicinámico). La Tabla 6.1 recoge los distintos compuestos químicos con su tiempo de retención correspondiente. En la Figura 6.1 se muestra el calibrado (obtenido a partir de los valores de LogP_{ow} teórico encontrados en literatura y los tiempos de retención medidos) y los valores de LogP_{ow} de los compuestos de estudio (monoglicéridos, ácido cinámico, ácido metoxicinámico y OMC) obtenidos a partir sus tiempos de retención y la recta de calibrado (valores experimentales). En la Tabla 6.2 se muestran los valores de LogP_{ow} teóricos frente a los experimentales de los compuestos de interés. Como se observa en la Tabla 6.2, los valores experimentales se acercan a los que aparecen en la literatura, indicando que el método utilizado (CLAR), para la determinación del coeficiente de partición octanol-agua, es fiable. Viendo los datos, tanto de la Tabla 6.2 como de la Figura 6.1, se puede decir que el compuesto que presenta un mayor valor de LogP_{ow} es el OMC (6,15). Este dato es lógico ya que su tiempo de retención en la columna es muy alto (44,44 minutos), indicando que es un compuesto bastante hidrofóbico. Por el contrario, el monoglicérido del ácido metoxicinámico (MGm) posee el valor más bajo de LogP_{ow} (1,63) indicando que este compuesto es más hidrofílico que el filtro ultravioleta de referencia (OMC). Con respecto al monoglicérido del ácido cinámico (MGc) se puede decir que su valor de LogP_{ow} (1,71) es, igualmente, más bajo que el del OMC. Ambos monoglicéridos poseen un valor de LogP_{ow} más bajo que sus ácidos de partida ya que poseen grupos hidroxilo que les confieren más hidrofiliidad.

Por lo tanto, se puede concluir que ambos monoglicéridos (en especial el MGm) son más hidrofílicos que el compuesto de referencia (OMC). Estos resultados son satisfactorios ya que uno de los objetivos es reducir la lipofiliidad del filtro ultravioleta, para evitar los posibles problemas de transdermicidad.

Tabla 6.1. Tiempos de retención de los compuestos.

Compuestos	t _R
Anilina	2,81
Fenol	3,72
Ácido benzoico	3,90
Ácido p-metoxicinámico	4,32
Ácido cinámico	4,45
2-nitrofenol	4,60
Tolueno	7,08
Naftaleno	8,46
OMC	44,44
MGm	3,76
MGc	3,93

Tabla 6.2. Valores de LogP_{ow} teóricos y experimentales.

Compuestos	LogP _{ow} (teórico)		LogP _{ow} (experimental)
	Valor	Referencia	
OMC	6	(Straub, 2002; Jiménez y col., 2004)	6,15
m	1,8	(Human Metabolome project., 2012)	1,89
c	2,1	(OECD, 2004)	1,94
MGm			1,63
MGc			1,71

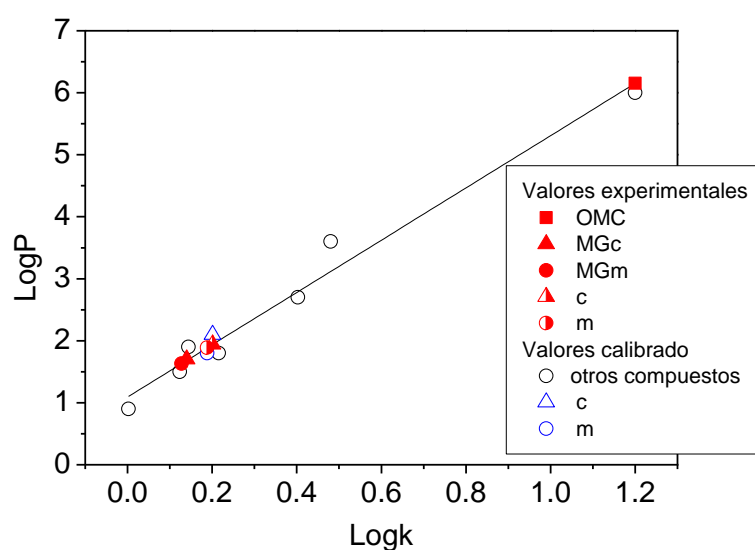


Figura 6.1. Calibrado del método CLAR.

6.2. ACTIVIDAD SOLAR: MEDIDA DEL SPF

En los últimos años, debido a la preocupación ante los daños que puede ocasionar la radiación UV-A y UV-B en la piel, ha aumentado el interés en el desarrollo de métodos, *in vitro* e *in vivo*, para determinar el factor de protección solar de las cremas solares.

Un método *in vitro* se basa en la medida de la absorbancia o transmitancia, en el intervalo de longitudes de onda entre 290 y 400 nm, de los filtros ultravioleta, las emulsiones o cremas solares que se aplican sobre un sustrato. Este sustrato debe ser transparente a la radiación ultravioleta, no fluorescente, fotoestable e inerte a los compuestos que se quieren medir. Dichos métodos estiman el factor de protección solar (SPF) mediante la ecuación [6.1]:

$$\text{SPF} = \frac{\sum_{(400-290)} E_{\lambda} \cdot B_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}}{\sum_{(400-290)} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}} \quad [6.1]$$

donde E_{λ} corresponde al espectro de irradiación solar sobre la tierra; B_{λ} corresponde a la eficacia, para cada longitud de onda, de provocar daños en la piel (eficacia eritematogénica) y T_{λ} es la transmitancia espectral de la muestra.

Los valores obtenidos se relacionan con los del método *in vivo*. Los sustratos elegidos deben tener unas características ópticas y fisico-químicas muy parecidas a las de la piel, siendo los más comunes: Transpore, Vitro-Skin y las placas de polimetilmetacrilato (PMMA). Las medidas de absorbancia o transmitancia se realizan en un espectrofotómetro y se recomienda incluir una esfera de integración (para dispersar la luz). En literatura, se han encontrado diversos estudios donde se mide el SPF de cremas solares, de emulsiones o de filtros ultravioleta únicamente. En dichos estudios, el procedimiento es muy similar aunque varían algunos factores como la utilización o la ausencia de la esfera de integración (Hojerová y col., 2011) o el tipo de sustrato. Algunos autores se sirven de las placas PMMA (Couteau y col., 2007; El-Boury y col., 2007) y otros innovan con sustratos como el Teflón (Garoli y col., 2008).

La Asociación Europea de Cosméticos (COLIPA) que trabaja con las instituciones de la Unión Europea para mejorar la legislación en materia de cosméticos, ha desarrollado un método *in vitro* para medir el SPF que muestra buenas correlaciones con el método *in vivo* (PPD) validado por la Organización Internacional de Estandarización (ISO) mediante la norma ISO 24442 (Moquin y col., 2006). Este método se basa en el procedimiento explicado anteriormente pero con sus propias especificaciones. Recientemente se ha validado, también, un método para determinar el factor de protección solar *in Vitro* (ISO 24443).

En base a lo explicado anteriormente, en la presente Tesis se ha utilizado el procedimiento para la medida del SPF descrito en el apartado 2.4.2. Como puede comprobarse, este método es muy parecido al utilizado por otros autores y al de COLIPA. Hay que recordar como puntos importantes que, para este método, el sustrato elegido es Transpore (un tipo de esparadrapo) y no se usa la esfera de integración.

En este apartado se ha realizado la medida de la actividad solar (medida del SPF) del MGc y del MGm obtenidos mediante la reacción de esterificación con glicerina, así como de sus ácidos de partida y del filtro ultravioleta de referencia (OMC). Además, se ha estudiado la influencia de las condiciones de reacción en el valor del factor de protección solar de los monoésteres.

Antes de proceder a la medida del SPF de los diferentes compuestos de interés, se ha medido la absorbancia del OMC, del MGc y del MGm en el intervalo de longitudes de onda de 290 a 400 nm, como se muestra en la

Figura 6.2. En esta figura se puede apreciar que, tanto el MGc como el MGm, absorben en el intervalo de longitudes de onda establecido, aunque en menor medida que el OMC. Cabe indicar que, a pesar de tener una menor absorbancia, el MGm absorbe prácticamente en el mismo intervalo de longitud de onda que el OMC (entre 250 y 350 nm). Este intervalo corresponde, en su mayoría, a la radiación UV-B y en menor medida a la radiación UV-A y UV-C (esta última apenas llega a la superficie terrestre). Se observa que tanto el OMC como el MGm tienen una absorbancia máxima en el intervalo correspondiente a la radiación UV-B. Sin embargo, el espectro de absorbancia del MGc se encuentra desplazado hacia las longitudes de onda más cortas (entre 230 y 300 nm), indicando que absorbe más la radiación UV-C, un poco la radiación UV-B y prácticamente nada de la radiación UV-A. Estos resultados indican que, aunque no se consigue mejorar la absorbancia del OMC ni aumentar el intervalo hacia longitudes de onda correspondientes a la radiación UV-A, ambos monoésteres (MGc y MGm) y en especial el MGm, pueden ser filtros ultravioleta efectivos.

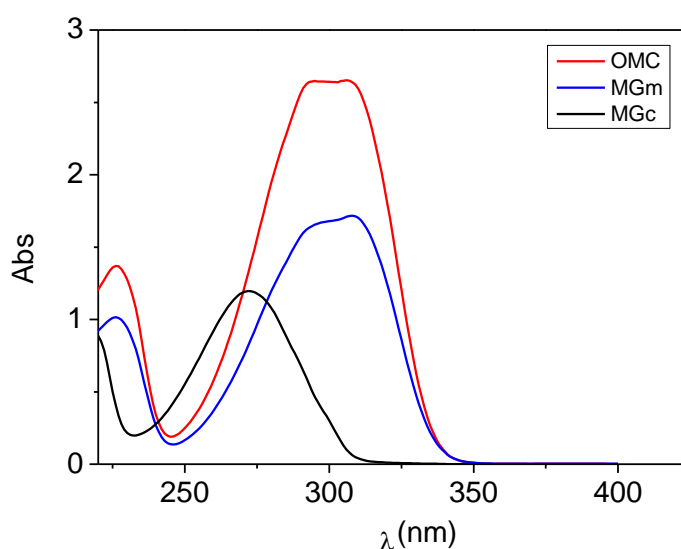


Figura 6.2. Absorbancia en el rango de longitud de onda del ultravioleta

Una vez comprobado que los compuestos de interés absorben en el intervalo de longitudes de onda establecidos, se ha procedido a la medida de la actividad solar de los mismos (medida del SPF). Para ello, como ya se ha comentado, se ha seguido el procedimiento descrito en el apartado 2.4.2. Las

medidas de SPF se han realizado por triplicado para minimizar el error experimental, obteniéndose de esta manera tres valores del parámetro SPF para cada muestra. Cabe indicar que las muestras con las que se ha realizado la medida del SPF han sido conservadas en congelador para evitar cualquier degradación de las mismas. En el momento de la medida, son sacadas del congelador e inmediatamente esparcidas en el sustrato para medir su actividad solar.

En la Tabla 6.3 se recogen los valores del SPF del OMC y de los ácidos cinámicos en estudio. Las medidas se han realizado con muestras obtenidas en experimentos con una relación molar 6/1 (glicerina/compuesto), para poder compararlas con las pertenecientes a los monoglicéridos. Hay que indicar que las medidas del SPF, para los ácidos fenólicos, se han realizado con las muestras pertenecientes a los tiempos iniciales de reacción, es decir, cuando la muestra contiene, mayoritariamente, ácido y glicerina (se ha escogido la reacción de esterificación térmica a una temperatura de 200 °C). Dado que las muestras, en el momento de la medida no se encuentran a la temperatura de reacción, el ácido no está disuelto en la glicerina y los valores del SPF que se obtienen pueden estar sobreestimados por la dispersión que provoquen los ácidos (en una acción similar a la de los filtros solares físicos, que protegen por dispersión de la luz incidente). Por lo tanto, el valor del SPF obtenido para los ácidos de partida (cinámico y metoxicinámico) es aproximado y podría tener un error considerable. No obstante, la medida se ha realizado por triplicado para tratar de minimizar dicho error. En las Tablas 6.4 a la 6.7 se recogen los valores del SPF del MGc y del MGm, obtenidos mediante las reacciones de esterificación térmica y catalítica homogénea y variando las condiciones de reacción. Las muestras sometidas a la medida del SPF presentan un 90% de conversión a monoglicérido. En las Figuras 6.3 a la 6.6 se muestra la influencia de las condiciones de reacción en el valor del SPF del MGc y del MGm, tanto para la reacción térmica como la catalítica homogénea. Observando las Figuras 6.3 a la 6.6, se puede decir que las condiciones de reacción no influyen en el valor del SPF final. Así mismo, tampoco influye el tipo de reacción por la que se ha llegado a obtener el producto (térmica o catalítica homogénea) y por tanto el tiempo de reacción. Cabría esperar que el producto sintetizado por vía térmica sufriera una mayor degradación por oxidación que el sintetizado por vía

catalítica (ya que el tiempo de reacción es mayor para alcanzar una conversión del ácido del 90%) y por tanto el valor del SPF disminuyera según pasase el tiempo. No obstante, no se observan grandes diferencias entre los valores del SPF finales para ambos tipos de reacciones. Hay que indicar que la oxidación observada en las muestras, tanto de la reacción térmica como de la catalítica homogénea (con una conversión del ácido del 90%) es muy leve. Esto puede deberse a la presencia de la alimentación de nitrógeno, que evita una mayor oxidación de las muestras y una mayor diferencia, en el valor del SPF, entre las muestras obtenidas por vía térmica o catalítica. Por lo tanto, puede ser beneficiosa la existencia de un caudal de nitrógeno en la superficie que conserve la calidad del producto. Observando los resultados obtenidos se puede decir que el MGm tiene una actividad solar mayor que el MGc y muy similar al filtro ultravioleta de referencia (OMC) y a su ácido de partida (aunque el valor de este último esté sujeto a un mayor error).

Finalmente, cabe indicar que el estudio de la actividad solar no se ha llevado a cabo con las muestras pertenecientes a la reacción de esterificación catalítica heterogénea ya que se ha concluido que el tipo de reacción no afecta al valor del SPF del producto deseado.

Tabla 6.3. Valores del SPF de los compuestos de referencia a $C_{\text{glicerina}}/C_{\text{compuesto}} = 6/1$.

Compuesto	SPF	media	Desv.
OMC	10,9	11,16	0,38
	11		
	11,6		
m	12.00	12.30	0.26
	12.50		
	12.40		
c	8.50	8.63	0.32
	9.00		
	8.40		

Tabla 6.4. Valores del SPF del MGc y del MGm en función de la temperatura de reacción. Condiciones: Reacción térmica de esterificación, $C_G/C_A = 6/1$, $X_{MG} = 90\%$.

Compuesto	150°C			180°C			200°C		
	SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.
MGc	6.50	6.50	0.31	6.20	6.80	0.55	7.10	6.70	0.40
	6.81			6.80			6.30		
	6.2			7.30			6.70		
MGm	11.66	11.92	0.59	12.6	11.7	0.78	12.28	12.16	0.41
	11.50			11.5			11.70		
	12.60			11.1			12.50		

Tabla 6.5. Valores del SPF del MGc y del MGm en función de la concentración de reactivos (C_G/C_A). Condiciones: Reacción térmica de esterificación, $T = 200^\circ\text{C}$, $X_{MG} = 90\%$.

Compuesto	3/1			6/1			9/1		
	SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.
MGc	6.59	6.10	0.96	7.10	6.70	0.40	7.2	6.7	0.55
	6.73			6.30			6.70		
	5.00			6.70			6.10		
MGm	12.00	11.96	0.95	12.28	12.16	0.41	13.50	12.50	1.00
	12.90			11.70			12.50		
	11.00			12.50			11.50		

Tabla 6.6. Valores del SPF del MGc y del MGm en función de la temperatura de reacción. Condiciones: Reacción de esterificación catalítica homogénea (PTSA), $C_G/C_A = 6/1$, $X_{MG} = 90\%$.

Compuesto	140°C			150°C			160°C		
	SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.
MGc	5.59	5.52	0.48	5.40	5.40	0.50	5.72	5.68	0.47
	5.96			4.90			6.13		
	5.00			5.90			5.20		
MGm	150°C			160°C			170°C		
	12.53	12.32	0.52	11.37	11.44	0.79	12.70	12.10	0.55
	12.70			12.26			11.61		
	11.72			10.68			12.00		

Tabla 6.7. Valores del SPF del MGc y del MGm en función de la concentración de reactivos (C_G/C_A). Condiciones: Reacción de esterificación catalítica homogénea (PTSA), $X_{MG} = 90\%$.

T	Compuesto	3/1			6/1			9/1		
		SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.	SPF	media	Desv.
160	MGc	6.04	5.90	0.32	5.72	5.68	0.47	6.27	6.02	0.36
		6.07			6.13			6.18		
		5.50			5.20			5.60		
170	MGm	3/1			6/1					
		11.35	12.10	0.55	12.70	11.70	0.21			
		11.01			11.61					
		11.68			12.00					

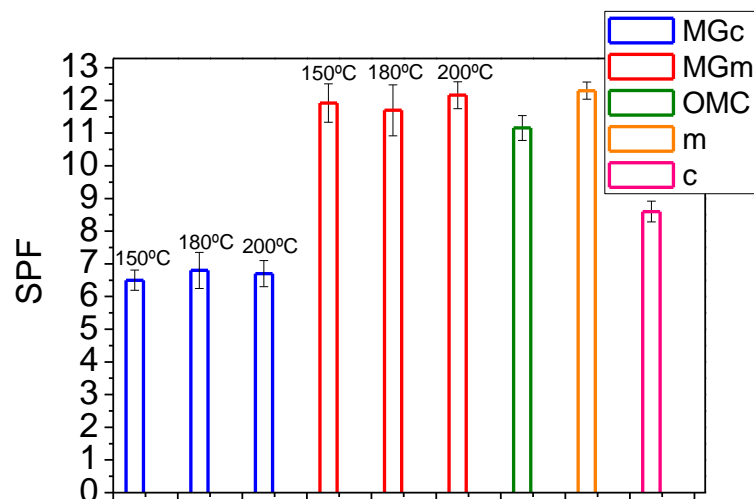


Figura 6.3. Valor del factor de protección solar en función de la temperatura de reacción. Reacción térmica de esterificación con glicerina. Condiciones: $C_G/C_A = 6/1$, $X_A = 90\%$.

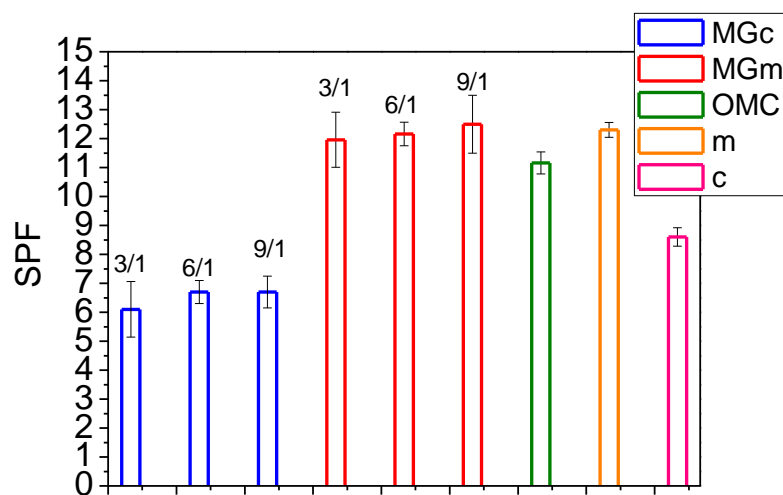


Figura 6.4. Valor del factor de protección solar en función de la relación molar glicerina/ácido de la reacción. Reacción térmica de esterificación con glicerina. Condiciones: $T=200^\circ\text{C}$, $X_A = 90\%$.

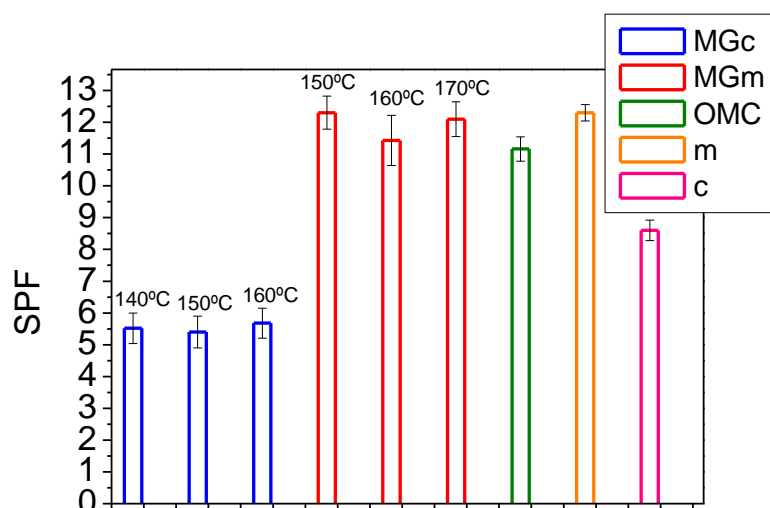


Figura 6.5. Valor del factor de protección solar en función de la temperatura de reacción glicerina/ácido. Reacción catalítica (PTSA) de esterificación con glicerina. Condiciones: $C_G/C_A = 6/1$, $X_A = 90\%$.

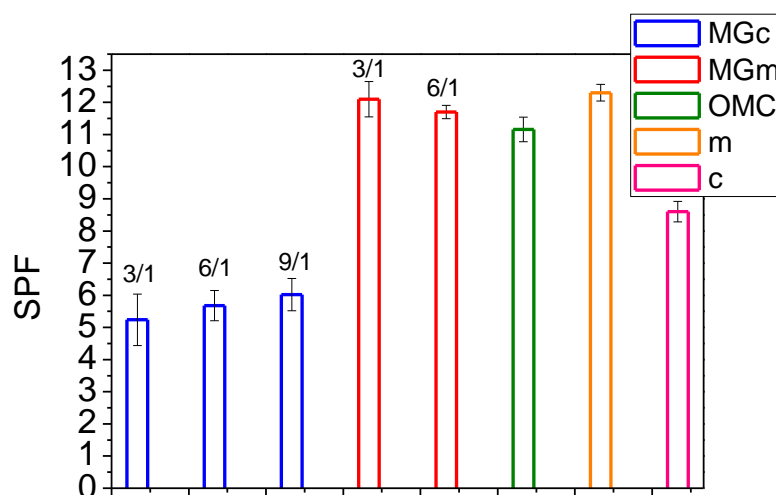


Figura 6.6. Valor del factor de protección solar en función de la relación molar glicerina/ácido de la reacción. Reacción catalítica (PTSA) de esterificación con glicerina. Condiciones: $T_{\text{reacción con c}} = 160^\circ\text{C}$, $T_{\text{reacción con m}} = 170^\circ\text{C}$, $X_A = 90\%$.

6.3. FOTOESTABILIDAD

Una de las características que debe cumplir una crema solar es que sea fotoestable, es decir, que no se degrade ante la exposición a la radiación solar y pierda capacidad como protector. Algunos estudios demuestran la pérdida total o parcial de la capacidad de protección solar de algunas cremas solares o de los filtros ultravioleta que las componen (Tarras-Wahlberg y col., 1999; Couteau y col., 2007; Gonzalez y col., 2007). En la literatura se han encontrado

diversos procedimientos para la medida *in vitro* de la fotoestabilidad, tanto de filtros ultravioleta individualmente como de emulsiones o cremas solares. En estos estudios, los compuestos de interés se someten a la radiación de una lámpara que reproduce, con la mayor exactitud posible, el espectro de radiación solar (simulador solar) y se determina si hay fotodegradación de dos formas: midiendo el SPF antes y después de la exposición o midiendo el “Índice del área debajo de la curva” (AUCI) antes y después de la exposición. Este índice se calcula mediante el sumatorio de la absorbancia a cada longitud de onda en el intervalo de longitud de onda establecido (Couteau y col., 2007; Gonzalez y col., 2007; Garoli y col., 2008; Hojerová y col., 2011). Además, algunos de estos estudios incluyen otras formas de medida *in vitro* de la fotoestabilidad en los cuales se somete a las cremas solares, emulsiones o filtros ultravioleta, impregnados en un sustrato, a la luz natural del sol y se comparan los resultados con los obtenidos en la fotodegradación con un simulador solar (Gonzalez y col., 2007; Hojerová y col., 2011). Hay que indicar que las lámparas o simuladores solares son distintos para cada estudio haciendo variables las medidas, como demuestran algunos autores (Sayre y Dowdy, 2010).

Para determinar la fotoestabilidad de los monoglicéridos obtenidos en la presente Tesis se ha llevado a cabo el ensayo que se describe en el apartado 2.4.2 cuyo procedimiento se basa en el de los estudios de la literatura nombrados anteriormente y en el de COLIPA (Moquin y col., 2006).

En las Tablas 6.8 a la 6.10 se muestran los resultados obtenidos de la fotodegradación del OMC (filtro ultravioleta de referencia) y de los monoglicéridos de los ácidos cinámico y metoxicinámico. En la Figura 6.7 se representa el valor del SPF en función del tiempo de degradación al que se ha sometido cada compuesto (OMC y monoglicéridos) y en la Figura 6.8 se represente el SPF en función de la energía recibida por metro cuadrado. La Tabla 6.11 recoge los datos estadísticos de la fotodegradación de cada compuesto. Como se observa en las Figura 6.7 y 6.8, tanto el MGc como el MGm sufren una caída que sigue una tendencia exponencial. Tanto en la Figura 6.7 como en la Tabla 6.11 se aprecia que el tiempo de vida medio (tiempo necesario para que el valor de SPF inicial del compuesto disminuya a la mitad) para el MGc es de aproximadamente 6 horas y el del MGm se

encuentra en torno a 16 horas. Esto significa que el segundo es mucho más fotoestable. Comparando los resultados con del OMC, el tiempo de vida medio de dicho compuesto se encuentra en torno a las 4 horas. Por tanto, puede decirse que, de acuerdo a estos resultados, ambos monoglicéridos (MGc y MGm) son más fotoestables que el filtro ultravioleta de referencia.

La polaridad del disolvente en el que se encuentra el agente fotoprotector es importante para mejorar su fotoestabilidad (Dueva y Sanogeira, 2007). Los disolventes polares permiten una mayor absorción de la radiación UV por parte de los filtros ultravioleta debido a que mejoran el mecanismo de absorción de los compuestos fotoactivos. La utilización de glicoles (especialmente dioles) y polialcoholes en las cremas solares mejoran la fotoestabilidad de los filtros UV, además de otras propiedades como la polaridad, la longitud de onda crítica, el factor de protección SPF o la relación de protección UV-A/UV-B (cociente STAR). La presencia de grupos hidroxilo en los monoésteres puede ser una de las razones por las que los monoglicéridos sintetizados en este trabajo son más fotoestables que el filtro UV de referencia. Los monoglicéridos se encuentran disueltos en dicho alcohol ya que las reacciones se han realizado en exceso de glicerol. Esto puede mejorar, igualmente, la fotoestabilidad de los compuestos fotoactivos y puede ser una ventaja ya que se evita la separación de dichos compuestos del glicerol y se puede incluir la disolución directamente en la crema.

El MGm sigue siendo una mejor opción que el MGc ya que su valor de SPF es considerablemente mayor, así como su fotoestabilidad. En base a los resultados obtenidos en este apartado y en los apartados 6.1 y 6.2, se puede concluir que el MGm es mejor candidato como filtro ultravioleta que el MGc.

Tabla 6.8. Valor del SPF para el MGm en función del tiempo de degradación de la muestra.
Condiciones: $T=200^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_m=9/1$, $X_{MGm}=90\%$.

t_d	SPF
0	12,50
60	12,03
120	11,79
240	11,32
330	9,69

Tabla 6.9. Valor del SPF para el MGc en función del tiempo de degradación de la muestra.
Condiciones: T=200°C, C_G/C_m=9/1, X_{MGm}= 90%.

t _d	SPF
0	6,7
60	4,88
120	4,09
180	4,02
330	3,3

Tabla 6.10. Valor del SPF para el OMC en función del tiempo de degradación de la muestra.
Condiciones: C_G/C_{OMC}=9/1.

t _d	SPF
0	11.16
35	10.04
60	9.1
120	7.2
180	6.2
225	5.58
330	4

Tabla 6.11. Datos estadísticos de la fotodegradación del MGc, del MGm y del OMC.

Compuesto	SPF ₀	t _{90%} (min)	t _{50%} (min)	Ecuación	k (min ⁻¹)	A	β	X ² _{red}
OMC	11,16	30	217	$SPF = A * e^{k*t}$	-0,0032	11,08	-	0,04
MGm	12,5	150	1019	$SPF = A * e^{k*t}$	-0,0007	12,62	-	0,18
MGc	6,7	19	382	$SPF = A * e^{k*t} + \beta$	-0,011	3,35	3,3	0,04

Nota: X^2_{red} (Chi-SQR reducido) = $\frac{SQR}{v} = \frac{\sum(y_{exp} - y_{teo})^2}{(N - K)}$; donde, v = grados de libertad
(N = número de datos, K = número de parámetros del modelo).

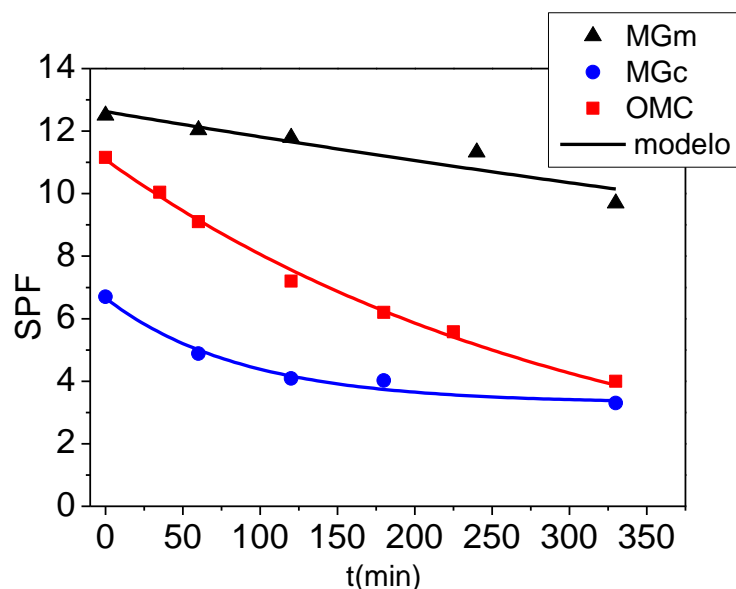


Figura 6.7. Fotodegradación del MGc, MGm y del OMC. Muestras de la reacción térmica de esterificación. Condiciones: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_A=9/1$, $X_{MG}= 90\%$.

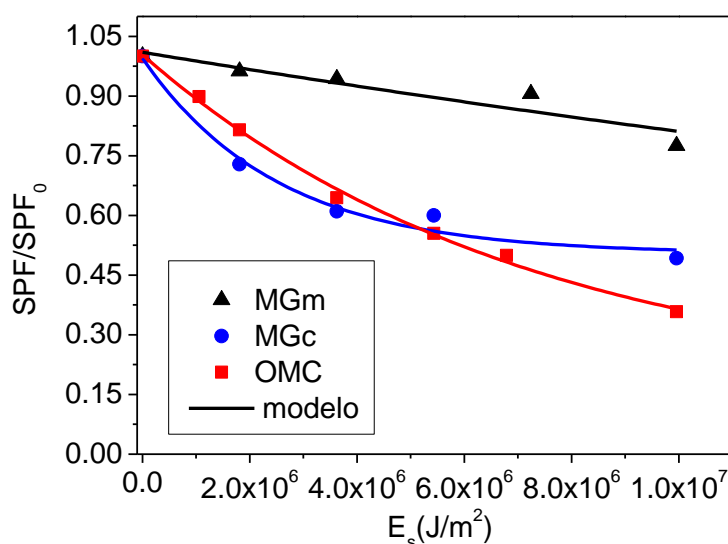


Figura 6.8. Fotodegradación del MGc, MGm y del OMC en función de la energía recibida. Muestras de la reacción térmica de esterificación. Condiciones: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_A=9/1$, $X_{MG}= 90\%$.

6.4. BIBLIOGRAFÍA

- Aleksey, B. y A. Gross (1994). "Production of Monoglycerides by enzymatic transesterification", Opta Food Ingredientents, Inc. **5,316,927**.
- Couteau, C.; A. Faure; J. Fortin; E. Paparis y L. J. M. Coiffard (2007). "Study of the photostability of 18 sunscreens in creams by measuring the SPF in vitro." *J. Pharm. Biomed. Anal.* **44**(1): 270-273.
- Dancik, Y.; M. Miller; J. Jaworska y G. Kasting (2012). "Design and performance of a spreadsheet-based model for estimating bioavailability

- of chemicals from dermal exposure." *Adv Drug Deliv Rev* **article in press**.
- Devulapelli, V. G. y H.-S. Weng (2009). "Esterification of 4-methoxyphenylacetic acid with dimethyl carbonate over mesoporous sulfated zirconia." *Catal. Commun.* **10**(13): 1711-1717.
- Dueva, O. V. y J. P. Sanogeira (2007). "Sunscreen composition". United Kingdom. **2434984**.
- El-Boury, S.; C. Couteau; L. Boulande; E. Paparis y L. J. M. Coiffard (2007). "Effect of the combination of organic and inorganic filters on the Sun Protection Factor (SPF) determined by in vitro method." *Int. J. Pharm.* **340**(1-2): 1-5.
- Garoli, D.; M. G. Pelizzo; B. Bernardini; P. Nicolosi y M. Alaibac (2008). "Sunscreen tests: Correspondence between in vitro data and values reported by the manufacturers." *J. Dermatol. Sci* **52**(3): 193-204.
- Godin, B. y E. Touitou (2007). "Transdermal skin delivery: Predictions for humans from in vivo, ex vivo and animal models." *Adv Drug Deliv Rev* **59**: 1152-1161.
- Gonzalez, H.; N. Tarras-Wahlberg; B. Stromdahl; A. Juzeniene; J. Moan; O. Larko; A. Rosen y A.-M. Wennberg (2007). "Photostability of commercial sunscreens upon sun exposure and irradiation by ultraviolet lamps." *BMC Dermatology* **7**(1): 1.
- Hojerová, J.; A. Medovčíková y M. Mikula (2011). "Photoprotective efficacy and photostability of fifteen sunscreen products having the same label SPF subjected to natural sunlight." *Int. J. Pharm.* **408**(1-2): 27-38.
- Holser, R. A. (2008). "Kinetics of Cinnamoyl Glycerol Formation." *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **85**: 221-225.
- Human Metabolome project. (2012). "Human Metabolome Database." Retrieved 05/04/2012, 2012, from <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB02040>.
- Induri, S.; S. Sengupta y J. Basu (2010). "A kinetic approach to the esterification of maleic anhydride with methanol on H-Y zeolite." *J. Ind. Eng. Chem.* **16**(3): 467-473.
- Jiménez, M. M.; J. Pelletier; M. F. Bobin y M. C. Martini (2004). "Influence of encapsulation on the in vitro percutaneous absorption of octyl methoxycinnamate." *Int. J. Pharm.* **272**(1-2): 45-55.
- Moquin, P. H. L.; F. Temelli; H. Sovová y M. D. A. Saldaña (2006). "Kinetic modeling of glycerolysis-hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data." *J. Supercrit. Fluids* **37**(3): 417-424.
- Nohynek, G. J. y H. Schaefer (2001). "Benefit and Risk of Organic Ultraviolet Filters." *Regul. Toxicol. Pharm* **33**(3): 285-299.
- OECD (1995). "Test No. 107: Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method", OECD Publishing.
- OECD (2004). "Test No. 117: Partition Coefficient (n-octanol/water), HPLC Method", OECD Publishing.
- Pagliaro, M. y M. Rossi (2008). "The future of glycerol." *Focus on Catalysts* **2008**(6): 8-8.
- Rattanaphra, D.; A. P. Harvey; A. Thanapimmetha y P. Srinophakun (2011). "Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia." *Renew. Energ.* **36**(10): 2679-2686.

- Sarkar, A.; S. K. Ghosh y P. Pramanik (2010). "Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO₂/WO₃ towards oleic acid esterification." *J.Mol.Catal.A:Chem.* **327**(1–2): 73-79.
- Sayre, R. M. y J. C. Dowdy (2010). "Examination of Solar Simulators Used for the Determination of Sunscreen UVA Efficacy." *Photochem. Photobiol.* **86**(1): 162-167.
- Straub, J. O. (2002). "Concentrations of the UV filter ethylhexyl methoxycinnamate in the aquatic compartment: a comparison of modelled concentrations for Swiss surface waters with empirical monitoring data." *Toxicol. Lett.* **131**(1-2): 29-37.
- Tan, T. y C. Yin (2005). "The mechanism and kinetic model for glycerolysis by 1,3 position specific lipase from *Rhizopus arrhizus*." *Biochem. Eng. J.* **25**(1): 39-45.
- Tarras-Wahlberg, N.; G. Stenhagen; O. Larko; A. Rosen; A. M. Wennberg y O. Wennerstrom (1999). "Changes in ultraviolet absorption of sunscreens after ultraviolet irradiation." *J Invest Dermatol* **113**: 547 - 553.
- Thengumpillil, N.; V. Penumarthy y A. Ayyagari (2002). "Process for the preparation of a monoglyceride.". Nueva Delhi, Council of Scientific and Industrial Research. **US6500974**.

7. RESUMEN Y CONCLUSIONES



7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

7.1. RESUMEN

A partir de reacciones de esterificación se pueden obtener multitud de productos de gran interés industrial, tales como cosméticos, fármacos, aditivos alimentarios, surfactantes o plásticos, entre otros; por tanto, este tipo de reacciones es muy utilizado en la industria. Estos procesos pueden llevarse a cabo con o sin la presencia de un catalizador, aunque lo más habitual es utilizar un catalizador para acelerar el proceso. Sin embargo, la esterificación térmica (en ausencia de catalizador) es siempre deseable, si no tuviera el inconveniente de ser bastante lenta y producirse a elevadas temperaturas.

La glicerina es un alcohol con múltiples aplicaciones debido a sus propiedades físicas y químicas. Se caracteriza por ser un compuesto muy estable y compatible con otras sustancias. En los últimos años, debido a la escasez y agotamiento de las principales fuentes de energía, el interés por los biocombustibles ha aumentado. Debido a ello, la producción de biodiesel se ha incrementado y, con ello, la obtención de glicerol (glicerina impura) como subproducto. Como consecuencia del exceso de este poli-alcohol en el mercado, su precio se ha reducido notablemente, despertando el interés por nuevas aplicaciones directas e indirectas de este compuesto, principalmente en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria. Una de las vías más utilizada para la transformación de la glicerina es la esterificación. De los ésteres de glicerina con ácidos carboxílicos, los de mayor interés en el futuro para la industria química son los monoglicéridos y diglicéridos, y en menor medida, los triglicéridos, productos obtenidos por procesos más conocidos. De manera general, los ésteres de glicerina se utilizan como emulsionantes, disolventes y lubricantes, entre otros.

Los ácidos fenólicos tienen numerosas aplicaciones en las industrias farmacéutica, alimentaria y cosmética. En concreto, los ésteres del ácido cinámico y del metoxicinámico se usan habitualmente como filtros orgánicos ultravioletas en cosméticos y cremas solares. Uno de los compuestos más utilizados como filtro ultravioleta es el octil-metoxicinamato (OMC), que se obtiene de la esterificación del ácido metoxicinámico con 2-etilhexanol. Este compuesto presenta características predominantemente lipofílicas que le

permiten una mayor resistencia al agua. Sin embargo, en algunos casos, esta propiedad puede traer problemas de transdermicidad, permitiendo el paso de los filtros ultravioleta a través de la piel hasta llegar al torrente sanguíneo y a la orina, ocasionando problemas endocrinos. Una de las soluciones que se proponen a este problema es el desarrollo de filtros ultravioleta que permanezcan más tiempo en la superficie de la piel. Una de las opciones es la síntesis de cinamatos más hidrofílicos provenientes de la esterificación con glicerina. Su mayor hidrofiliidad permitiría una menor transdermicidad y una mayor permanencia de los mismos en la superficie cutánea.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio de las reacciones de esterificación de la glicerina con ácido cinámico y con ácido metoxicinámico. Para ambos ácidos, las reacciones se han realizado por vía térmica (sin catalizador) así como en presencia de un catalizador homogéneo fuertemente ácido, el ácido p-toluensulfónico; la reacción catalítica heterogénea se estudió únicamente con el ácido p-metoxicinámico, seleccionando el catalizador entre varios catalizadores sulfónicos con base sílicea obtenidos por el método sol-gel en ausencia de polímeros tipo molde y a partir de silanos precursores. En todos los casos, las reacciones se han llevado a cabo en ausencia de disolvente. Dichas esterificaciones tienen por objeto la obtención de ésteres hidrofílicos con propiedades como filtros ultravioleta en cremas solares, aunque pueden tener otras aplicaciones. Hay que indicar que prácticamente no existe información relativa a dichas reacciones en la bibliografía científica.

Para el desarrollo de este trabajo se ha establecido un procedimiento experimental que permite la obtención de datos reproducibles. Es por ello que, en primer lugar, se ha montado un equipo experimental basado en un reactor tipo tanque agitado de 0,17 L que opera en discontinuo, para llevar a cabo las reacciones de esterificación a temperatura constante (condiciones isotermas). Dicho reactor lleva consigo un agitador, un termopar, un controlador de temperatura (PID) que actúa sobre una resistencia eléctrica, dispuesta sobre el reactor a modo de camisa calefactora ajustable y un caudalímetro para controlar el caudal de nitrógeno introducido. Las muestras se toman sobre aire líquido para que se disgreguen y la reacción se paralice de forma inmediata. Se introducen después en un microtubo Eppendorf opaco que inmediatamente se lleva al congelador para evitar la oxidación de las muestras.

Las técnicas analíticas utilizadas son variadas, en función de lo que se quiere medir. Para el seguimiento de los compuestos en el medio de reacción se ha elegido la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase reversa que separa los compuestos según su polaridad. La separación de los compuestos de reacción, para el posterior cálculo de sus concentraciones, se ha realizado mediante una columna C-18 (Mediterránea Sea-18 de Teknokroma) a una temperatura de 50 °C y a un volumen de mezcla metanol:agua (pH 2,2) de 80:20 como eluyente. Se ha utilizado un detector de “diode-array” (UV), midiendo a una longitud de onda de 270 nm para la detección de los diferentes compuestos, reactantes y productos de la reacción. Esta misma técnica (HPLC en fase reversa) se ha utilizado para determinar la hidrofobicidad/hidrofilicidad de los monoglicéridos de ambos ácidos fenólicos mediante el coeficiente de reparto octanol/agua. En este caso, los compuestos que van pasando a lo largo de la columna C-18, lo hacen a diferentes velocidades según el grado de reparto entre la fase móvil y la estacionaria. Los compuestos eluyen según su orden de hidrofobicidad, saliendo primero los productos más hidrosolubles y por último los más liposolubles, según su coeficiente de reparto. Esto permite relacionar el tiempo de retención del compuesto en la columna con el coeficiente de reparto octanol/agua. Para este análisis se ha empleado una elución isocrática de metanol-agua en una proporción 3/1 con un caudal de 1 mL/min. Se ha utilizado la misma columna C-18 (Mediterránea Sea-18 de Teknokroma), a una temperatura de 35 °C sin variar más de ± 2 °C.

Para la determinación de la estructura física y química de los catalizadores sulfónicos sintetizados se han empleado varias técnicas: determinación de isotermas BET con nitrógeno, porosimetría de mercurio, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X, microanálisis elemental, resonancia magnética nuclear (RMN) de carbono 13 en sólido y determinación por titración de la acidez Brönsted y actividad en la síntesis de monoglicéridos del ácido p-metoxicinámico.

Para la determinación de las propiedades del producto se han usado diferentes técnicas. La técnica de espectrofotometría de UV-vis se ha utilizado para medir el factor de protección solar (SPF) de los monoglicéridos. Esta técnica permite medir la absorbancia o transmitancia de los compuestos de

interés en el rango de longitud de onda correspondiente a la radiación ultravioleta (200-400 nm). Para medir la capacidad como filtro ultravioleta que posee un compuesto, se ha utilizado un parámetro denominado factor de protección solar (FPS o, en inglés, SPF). Para la medida *in vitro* de este parámetro, se ha elegido un procedimiento desarrollado por la empresa Jasco Europe, en el que se utiliza un espectrofotómetro UV-vis de doble haz, en concreto en el modelo Jasco V-630/SPF. Para determinar la fotodegradación *in vitro* de los monoglicéridos obtenidos, se ha utilizado un simulador solar (lámpara HQI-R 250W) ubicado en las instalaciones del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) que reproduce, con la mayor exactitud posible, el espectro de radiación solar. Las muestras se han irradiado durante 19 horas, tomando muestras cada hora. Los resultados de la fotodegradación se han analizado midiendo el factor de protección solar (SPF) por la técnica de espectrofotometría.

Una vez determinado el procedimiento experimental, en primer lugar, se ha estudiado la reacción térmica de esterificación (en ausencia de catalizador) de glicerina con el ácido cinámico y con el ácido metoxicinámico. Inicialmente, se ha realizado una serie de experimentos previos para establecer las condiciones de operación adecuadas (agitación, solubilidad de los ácidos en glicerina, oxidación de las muestras y temperatura de trabajo). Hay que indicar que el estudio de las solubilidades se ha llevado a cabo tanto para el ácido cinámico como para el ácido metoxicinámico. El resto de experimentos previos se han realizado únicamente con el ácido cinámico, ya que es muy similar al ácido metoxicinámico, y no se considera que su empleo constituya ventaja alguna en ciertos experimentos previos, siendo, por otra parte, notablemente más costoso. De acuerdo al rango de solubilidad de los ácidos fenólicos, se han realizado un total de 9 experimentos, para la esterificación del ácido cinámico, y 8 experimentos, para el caso del ácido metoxicinámico, variando la temperatura y concentración inicial de los reactivos. De esta manera, se ha estudiado la influencia de dichas variables en la velocidad de la reacción, llevando a cabo un estudio fenomenológico y cinético de la misma. El intervalo experimental se detalla a continuación:

- Relación molar glicerina/ácido (C_G/C_A): se ha variado entre 3/1 y 9/1.
- Temperatura (T): se han realizado experimentos entre 150 y 200 °C.

Tras la propuesta de diversos modelos cinéticos (esquema de reacción y ecuaciones cinéticas de las reacciones de cada esquema), se ha determinado el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales, para cada uno de los ácidos, cinámico y metoxycinámico. Los modelos que han sido ajustados a los datos experimentales, de ambos ácidos, son los que se muestran en las siguientes ecuaciones, que tienen en cuenta distintas posibilidades de esquema de reacción:

- **Modelo 1**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_G$$

- **Modelo 2**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_A C_G + 2k_3 C_{DG} C_G - k_2 C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_A C_{MG} - k_3 C_{DG} C_G$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_3 C_{DG} C_G$$

- **Modelo 3**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_G - k_2 C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_A C_G + 2k_3 C_{DG} C_G - k_2 C_A C_{MG} - 2k_4 C_{MG}^2$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_A C_{MG} + k_4 C_{MG}^2 - k_3 C_{DG} C_G$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_4 C_{MG}^2 - k_1 C_A C_G - k_3 C_{DG} C_G$$

Para el ajuste de los diversos modelos cinéticos propuestos en este trabajo a los datos experimentales se ha utilizado una técnica de regresión no lineal, según el algoritmo de Marquardt-Levenberg, a la que se ha acoplado una integración numérica basada en el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden, ambas implementadas en el software Aspen Custom Modeler.

En primer lugar, el ajuste se ha realizado experimento a experimento, a la temperatura y concentración de reactivos específica de cada uno de ellos, mediante regresión múltiple no lineal simple respuesta. Una vez realizado el ajuste experimento a experimento, se ha procedido al ajuste, para cada modelo, teniendo en cuenta los datos de todos los experimentos a la vez (variando temperatura y concentración); es decir, un ajuste multirespuesta.

Para determinar si el ajuste es correcto, se han tenido en cuenta criterios físicos y estadísticos (error en las constantes cinéticas, SRC, $F_{95\%}$, AICc) y se ha elegido uno de los modelos como el más adecuado.

En la segunda parte de este trabajo, se ha estudiado la reacción de esterificación catalítica homogénea de glicerina con los ácidos cinámico y metoxicinámico. Del mismo modo que para la esterificación térmica, se han llevado a cabo una serie de experimentos previos, ahora para seleccionar el catalizador homogéneo más adecuado (en función de su actividad y selectividad al producto deseado) y la concentración del mismo a emplear. Cabe indicar que las pruebas previas de catalizadores se ha realizado únicamente con el ácido cinámico, por las mismas razones indicadas anteriormente. La Tabla 7.1 recoge los catalizadores homogéneos probados.

Tabla 7.1. Catalizadores probados en la reacción de esterificación de ácido cinámico con glicerina. Condiciones: $T=150^{\circ}\text{C}$, $C_G/C_c=6/1$, $C_{CT}=1,2\%$ (en mol respecto del ácido).

CATALIZADOR
Ácido p-toluensulfónico (PTSA)
Ácido 2-fenil-5-bencimidazol sulfónico (PBSA)

La concentración de catalizador elegida fue de 1,2 % (en moles) respecto de la concentración del ácido. Al igual que en el caso de la determinación del modelo cinético para la esterificación térmica, se han realizado una serie de 9 experimentos, para la reacción de esterificación con el

ácido cinámico, y de 6 experimentos para el ácido metoxicinámico, con el objeto de estudiar la influencia de la temperatura y de la concentración molar de los reactivos en la velocidad de la reacción. El intervalo de temperatura de trabajo se ha determinado en función de la solubilidad de los ácidos fenólicos utilizados. Para el caso de la esterificación con ácido cinámico, el estudio se ha realizado en un intervalo de temperatura entre 140 y 160 °C. Para la esterificación de glicerina con ácido p-metoxicinámico, el intervalo de estudio ha sido de 150 a 170 °C. El intervalo de relación molar de reactivos estudiado fue de 3/1 a 9/1, en ambos casos. Se han propuesto tres modelos cinéticos para la esterificación de ácido cinámico y glicerina; uno de ellos (modelo 2) sigue considerando la reacción de glicerolisis (modelo 2):

- **Modelo 1**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$$

- **Modelo 2**

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} = & -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} \\ & + k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{MG}}{dt} = & k_1 C_{Cat} C_A C_G + 2k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G \\ & - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_G}{dt} = & -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G \\ & + k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_W}{dt} = & k_1 C_{Cat} C_A C_G + k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} \\ & - k_4 C_{Cat} C_{MG} C_W \end{aligned}$$

- **Modelo 3**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$$

$$\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$$

Para el ácido p-metoxicinámico, a la vista de los resultados obtenidos con el otro ácido y las tendencias de las concentraciones de los compuestos implicados, se han propuesto modelos cinéticos que no incluyen la glicerolisis, como los siguientes:

- **Modelo 1**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$$

- **Modelo 2**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$$

$$\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$$

- **Modelo 3**

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_{\text{Cat}} C_A C_G - k_2 C_{\text{Cat}} C_A C_{\text{MG}} \\ &\quad + k_3 C_{\text{Cat}} C_{\text{MG}} C_W + k_4 C_{\text{Cat}} C_{\text{DG}} C_W \\ \frac{dC_{\text{MG}}}{dt} &= k_1 C_{\text{Cat}} C_A C_G + k_4 C_{\text{Cat}} C_{\text{DG}} C_W \\ &\quad - k_3 C_{\text{Cat}} C_{\text{MG}} C_W - k_2 C_{\text{Cat}} C_A C_{\text{MG}} \\ \frac{dC_{\text{DG}}}{dt} &= k_2 C_{\text{Cat}} C_A C_{\text{MG}} - k_4 C_{\text{Cat}} C_{\text{DG}} C_W \\ \frac{dC_G}{dt} &= -k_1 C_{\text{Cat}} C_A C_G - k_3 C_{\text{Cat}} C_{\text{MG}} C_W\end{aligned}$$

Empleando las mismas técnicas de cálculo anteriormente descritas, se han ajustado estos modelos a los datos experimentales, y se ha elegido uno de ellos, en función de criterios físicos y estadísticos.

En la tercera parte de este trabajo, se ha estudiado la reacción de esterificación catalítica heterogénea de glicerina con ácido metoxicinámico, ya que se considera que el producto obtenido tiene un mayor interés industrial debido a sus propiedades, como se demuestra posteriormente. Como en el resto de procesos estudiados, se han llevado a cabo una serie de experimentos previos para elegir el catalizador más adecuado. En la Tabla 7.2 se muestran los catalizadores heterogéneos probados.

Tabla 7.2. Catalizadores probados en la reacción de esterificación de ácido metoxicinámico con glicerina. Condiciones: T=150°C, C_G/C_c= 9/1, C_{CT}= 1,2% (en mol respecto del ácido).

CATALIZADOR
Mesopo-s-fenil-SO ₃ H (Ipr)
Mesopo-s-fenil-SO ₃ H (etOH)
Mesopo-s-fenil-SO ₃ H (MetOH)
Mesopo-s-fenil-end-SO ₃ H (Ipr)
Mesopo-s-fenil-end-SO ₃ H (etOH)
Mesopo-s-fenil-end-SO ₃ H (MetOH)

La cantidad de catalizador utilizada ha sido la misma que para la reacción catalítica homogénea (1,2% en mol respecto de la cantidad de ácido). De nuevo, se han realizado un total de 8 experimentos para estudiar la influencia de la temperatura (intervalo entre 150 y 170 °C) y la concentración molar de los reactivos (intervalo entre 3/1 y 9/1 glicerina/ácido en moles) en la velocidad de la reacción. Se han propuesto varios modelos cinéticos y elegido uno mediante las técnicas de cálculo anteriormente descritas, en función de criterios físicos y estadísticos. Los modelos propuestos son los siguientes:

- **Modelo 1**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$$

- **Modelo 2**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G$$

$$\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$$

- **Modelo 3**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_1 C_{Cat} C_A C_G + 2k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G - k_2 C_{Cat} C_A C_{MG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_2 C_{Cat} C_A C_{MG} - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_{Cat} C_A C_G - k_3 C_{Cat} C_{DG} C_G$$

$$\frac{dC_{Cat}}{dt} = -k_d C_{Cat}$$

En la última parte de esta Tesis se ha realizado una caracterización de los monoglicéridos obtenidos mediante la esterificación de glicerina con los ácidos cinámico y el metoxicinámico. Para ello, se ha medido la hidrofobicidad de los compuestos de interés, propiedad relacionada con la transdermicidad. Posteriormente, se ha determinado la actividad solar de dichos monoésteres mediante la medida del factor de protección solar (SPF) y, por último, se ha estudiado su fotoestabilidad.

7.2. CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación realizada, el estudio de las reacciones de esterificación de glicerina con los ácidos cinámico y metoxicinámico, y del estudio cinético y fenomenológico, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La técnica propuesta para el seguimiento de los compuestos en el medio de reacción, HPLC en fase reversa, es un método perfectamente válido, rápido, además de ser sencillo de usar. El análisis por HPLC en fase reversa indica que, como consecuencia de la reacción de esterificación de glicerina con ácido cinámico y ácido metoxicinámico, se forma tanto el monoglicérido como el diglicérido correspondiente y que se puede considerar la ausencia de triéster en el medio de reacción.
2. De los experimentos previos realizados, se deduce que, con respecto a los factores que pueden afectar a la obtención del producto deseado, se puede afirmar que la agitación no influye en la conversión a monoglicérido. Sin embargo, cuanto mayor es la agitación, mayor es la oxidación de las muestras, por lo que se opta por introducir una agitación lo más baja posible, suficiente para homogeneizar el medio de reacción. La presencia de un caudal de 0,2 L/min de nitrógeno en la superficie del medio de reacción permite evitar la oxidación de las muestras. Se ha observado que cuanto mayor es la concentración inicial de glicerina, mayor es la selectividad y el rendimiento a monoglicérido para ambos ácidos.
3. La influencia de las variables estudiadas sobre la velocidad global del proceso es la siguiente: se ha observado que la velocidad de

desaparición de los ácidos fenólicos es tanto mayor cuanto mayor es la concentración inicial de glicerina, mayor es la temperatura de operación y mayor es la concentración de catalizador (si se ha añadido).

- De los modelos cinéticos propuestos para la reacción térmica de esterificación de glicerina con ambos ácidos, el modelo que contempla dos reacciones de esterificación en serie y una de glicerolisis reversible es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, atendiendo a los criterios físicos y estadísticos. Se puede concluir que las esterificaciones con glicerina del ácido cinámico y metoxicinámico llevan a datos experimentales que podrían describirse por medio del mismo modelo cinético. El modelo cinético obtenido para ambos ácidos, con los valores de los parámetros, muy similares para ambos ácidos, es el que se muestra en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Modelo y parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple de la reacción térmica de esterificación de glicerina con el ácido cinámico y el metoxicinámico.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_c \cdot C_G$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_c$ $r_3 = e^{\ln k_{30} + E_{a3}/R \cdot T} \cdot C_{DG} \cdot C_G$ $r_4 = e^{\ln k_{40} + E_{a4}/R \cdot T} \cdot C_{MG}^2$		$dC_c/dt = -r_1 - r_2$ $dC_{MG}/dt = (r_1 + 2 \cdot r_3) - r_2 - 2 \cdot r_4$ $dC_{DG}/dt = (r_2 + r_4) - r_3$ $dC_G/dt = r_4 - r_1 - r_3$		
Parámetro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (K)} \pm \text{error}$	SRC	F
$k_1 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,73 \cdot 10^1 \pm 6,00 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^4 \pm 2,68 \cdot 10^2$	2,23	$3,00 \cdot 10^{-3}$
$k_2 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,48 \cdot 10^1 \pm 1,39$	$9,60 \cdot 10^3 \pm 5,91 \cdot 10^2$		
$k_3 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$2,28 \cdot 10^1 \pm 1,80$	$1,40 \cdot 10^4 \pm 7,66 \cdot 10^2$		
$k_4 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$3,89 \cdot 10^1 \pm 1,38 \cdot 10^1$	$2,23 \cdot 10^4 \pm 5,82 \cdot 10^3$		

- De entre los catalizadores homogéneos probados (PBSA y PTSA), el PTSA es el que mejores resultados proporciona. La cantidad de catalizador utilizado (1,2% en mol respecto de la cantidad de ácido inicial), para llevar a cabo las reacciones con ambos ácidos, es suficiente para reducir a un nivel aceptable el efecto de la desactivación en la cinética global del proceso de esterificación.
- De los modelos cinéticos propuestos para la reacción de esterificación catalítica homogénea de glicerina con ambos ácidos, el modelo que contempla dos reacciones de esterificación en serie con desactivación

del catalizador es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, atendiendo a los criterios físicos y estadísticos. Si bien las reacciones de esterificación de glicerina con los ácidos cinámico y metoxicinámico siguen el mismo esquema de reacción, los valores de los parámetros de los modelos cinéticos correspondientes son claramente distintos; por lo que el modelo cinético es diferente, en contraposición a lo que sucede cuando las esterificaciones se conducen por vía térmica.

7. Los modelos cinéticos obtenidos para cada ácido, con los valores de los parámetros, son los que se muestran en la Tabla 7.4 y 7.5:

Tabla 7.4. Modelo y parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple de la reacción de esterificación catalítica homogénea de glicerina con el ácido cinámico.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_c \cdot C_G \cdot C_{Cat}$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_c \cdot C_{Cat}$ $r_3 = e^{\ln k_{d0} + E_{ad}/R \cdot T} \cdot C_{Cat}$		$dC_c/dt = -r_1 - r_2$ $dC_{MG}/dt = r_1 - r_2$ $dC_{DG}/dt = r_2$ $dC_{Cat}/dt = -r_3$		
Parámetro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (k)} \pm \text{error}$	SRC	F
$k_1 \text{ (L}^2 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$5,25 \pm 9,10 \cdot 10^{-1}$	$4,88 \cdot 10^3 \pm 3,84 \cdot 10^2$	1,87	$8,84 \cdot 10^3$
$k_2 \text{ (L}^2 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$5,36 \pm 2,21$	$5,16 \cdot 10^3 \pm 9,38 \cdot 10^2$		
$k_d \text{ (min}^{-1})$	$6,15 \pm 2,14$	$4,23 \cdot 10^3 \pm 9,05 \cdot 10^2$		

Tabla 7.5. Modelo y parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple de la reacción de esterificación catalítica homogénea de glicerina con el ácido metoxicinámico.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_c \cdot C_G \cdot C_{Cat}$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_c \cdot C_{Cat}$ $r_3 = e^{\ln k_{d0} + E_{ad}/R \cdot T} \cdot C_{Cat}$		$dC_c/dt = -r_1 - r_2$ $dC_{MG}/dt = r_1 - r_2$ $dC_{DG}/dt = r_2$ $dC_{Cat}/dt = -r_3$		
Parámetro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (k)} \pm \text{error}$	SRC	F
$k_1 \text{ (L}^2 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,28 \cdot 10^1 \pm 7,91 \cdot 10^{-1}$	$7,79 \cdot 10^3 \pm 3,40 \cdot 10^2$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^4$
$k_2 \text{ (L}^2 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$5,55 \pm 2,68$	$5,01 \cdot 10^3 \pm 1,17 \cdot 10^3$		
$k_d \text{ (min}^{-1})$	$2,47 \cdot 10^1 \pm 2,36$	$1,19 \cdot 10^4 \pm 1,03 \cdot 10^3$		

8. La utilización de isopropanol en la síntesis de catalizadores heterogéneos, unida a la hidrofobización o “endcapping” de la superficie, mejora la actividad del catalizador y la selectividad a monoglicéridos.
9. La conversión, así como la selectividad a monoglicérido y diglicérido obtenida con los catalizadores heterogéneos probados es muy similar a

la obtenida con PTSA de forma homogénea. No obstante, la velocidad inicial de la reacción, para el catalizador Mesopo-s-fenil-end-SO₃H (en isopropanol), es ligeramente mayor que la de los demás. Este hecho puede atribuirse a su mayor superficie específica, volumen de poros y acidez. Por lo tanto, de entre los catalizadores heterogéneos probados, el mesopo-S-fenil-end-SO₃H (en isopropanol) es con el que mejores resultados se obtienen.

10. De los modelos cinéticos propuestos para la reacción de esterificación catalítica heterogénea de glicerina con el ácido metoxicinámico, el modelo que contempla dos reacciones de esterificación en serie con desactivación del catalizador es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, atendiendo a los criterios físicos y estadísticos.

11. El modelo cinético obtenido, con los valores de los parámetros, es el que se muestra en la Tabla 7.6:

Tabla 7.6. Modelo y Parámetros cinéticos estimados por ajuste no lineal múltiple de la reacción de esterificación catalítica heterogénea de glicerina con el ácido metoxicinámico.

$r_1 = e^{\ln k_{10} + E_{a1}/R \cdot T} \cdot C_m \cdot C_G \cdot C_{Cat}$ $r_2 = e^{\ln k_{20} + E_{a2}/R \cdot T} \cdot C_{MG} \cdot C_m \cdot C_{Cat}$ $r_3 = e^{\ln k_{d0} + E_{ad}/R \cdot T} \cdot C_{Cat}$		$dC_m/dt = -r_1 - r_2$ $dC_{MG}/dt = r_1 - r_2$ $dC_{DG}/dt = r_2$ $dC_{Cat}/dt = -r_3$		
Parámetro	$\ln k_0 \pm \text{error}$	$E_a/R \text{ (K)} \pm \text{error}$	SRC	F
$k_1 \text{ (L}^2 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,78 \cdot 10^1 \pm 1,57$	$1,05 \cdot 10^4 \pm 6,82 \cdot 10^2$	1,00	$4,55 \cdot 10^3$
$k_2 \text{ (L}^2 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,18 \cdot 10^1 \pm 2,72$	$8,32 \cdot 10^3 \pm 1,18 \cdot 10^3$		
$k_d \text{ (min}^{-1})$	$2,60 \cdot 10^1 \pm 4,22$	$1,25 \cdot 10^4 \pm 1,84 \cdot 10^3$		

12. La técnica de HPLC propuesta para medir la hidrofobicidad/hidrofiliidad de los compuestos de interés es un método válido y sencillo de usar.

13. El monoglicérido del ácido cinámico (MGc) y, en especial, el monoglicérido del ácido metoxicinámico (MGm), son más hidrofílicos que el compuesto de referencia (OMC), al que se pretende sustituir.

14. Tanto el OMC como el MGm tienen su absorbancia máxima en el intervalo correspondiente a la radiación UV-B. Sin embargo, el espectro de absorbancia del MGc se encuentra desplazado hacia las longitudes de onda más cortas (entre 230 y 300 nm). Estos resultados indican que,

aunque no se consigue mejorar la absorbancia del OMC ni aumentar el intervalo hacia longitudes de onda correspondientes a la radiación UV-A, ambos monoésteres (MGc y MGm), en especial el MGm, pueden ser utilizados como filtros ultravioleta.

15. La técnica de espectrofotometría para determinar el factor de protección solar (SPF) que poseen los monoglicéridos de los ácidos cinámico y metoxicinámico se puede considerar válida. No obstante, cuando las muestras analizadas tienen partículas en suspensión o son demasiado líquidas, las medidas están sujetas a un error considerable. Además, el hecho de esparcir la muestra sobre un esparadrapo (aunque la medida está estandarizada) implica una gran habilidad y práctica para que los datos que se obtengan del análisis sean repetitivos.
16. Ni las condiciones de reacción ni el tipo de reacción por la que se ha llegado a obtener los monoglicéridos influyen en el valor del SPF.
17. El MGm tiene una actividad solar mayor que el MGc y muy similar al filtro ultravioleta de referencia (OMC).
18. El método de fotodegradación *in vitro* propuesto, en el que se utiliza la lámpara HQI-R 250W, que reproduce el espectro de radiación solar, se puede considerar válido para realizar estas medidas.
19. El tiempo de vida medio (tiempo necesario para que el valor de SPF inicial del compuesto disminuya a la mitad) para el MGc es de aproximadamente 6 horas, el del MGm es de aproximadamente 16 horas, mientras que el del OMC es de solo 4 horas. Por tanto, puede decirse que ambos monoglicéridos y en especial el MGm son más fotoestables que el filtro ultravioleta de referencia.

8. NOMENCLATURA



8. NOMENCLATURA

A	Ácido
Abs	Absorbancia
AIBN	Azoisobutironitrilo
AIC	Criterio de información de Akaike
C	Concentración (mol/L), (g/L)
C _{gA}	Concentración de grupos ácidos (mmol/g)
Cat	Catalizador heterogéneo
(Cat) _D	Catalizador heterogéneo desactivado
c	Ácido cinámico
DEC	Dietil carbonato
DEM	Dosis eritematogénica mínima
DG	Diglicérido
DGc	Diglicérido del ácido cinámico
DGm	Diglicérido del ácido p-metoxicinámico
DHA	Dihidroxiacetona
DMC	Dimetilcarbonato
DRX	Cristalografía de rayos X
E _a	Energía de activación (J/mol)
E _{a_d}	Energía de activación de la constante de desactivación (J/mol)
E _s	Energía recibida por metro cuadrado (J/m ²)
EMC	Etil-metil-carbonato
F _{95%}	F de Fisher al 95% de confianza
G	Glicerina
GMS	monoestearato de glicerol
K	Número de parámetros del modelo
k:	Constante cinética (L/mol·min), (min ⁻¹), (L ² /mol·min·g _{cat}) Factor de capacidad (-)
k _d	Constante de desactivación (min ⁻¹)
k ₀	Factor pre-exponencial (unidades como la k correspondiente)
LogP _{ow}	Coeficiente de reparto octanol/agua

m	Ácido p-metoxicinámico
MG	Monoglicérido
MGc	Monoglicérido del ácido cinámico
MGm	Monoglicérido del ácido p-metoxicinámico
N:	Agitación (rpm)
	Número de datos
P _{ow}	Coeficiente de reparto octanol/agua (-)
PABA	Ácido para-amino benzoico
PBSA	Ácido 2-fenil-5-bencimidazol sulfónico
PMMA	Polimetilmetacrilato
PTSA	Ácido p-toluensulfónico
(PTSA) _D	Ácido p-toluensulfónico desactivado
Q	Caudal (L/min)
R:	Constante universal de los gases ideales (J/mol·K)
	Producto
	Velocidad de producción (mol/L·min)
ROS	Especies reactivas del oxígeno
r:	Coeficiente de regresión
	velocidad de reacción (mol/L·min)
r _{poro}	Radio de poro (nm)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	selectividad
S _{BET}	Área Superficial BET (m ² /g)
S _g	Área superficial por porosimetría de Hg (m ² /g)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SPF	Factor de Protección Solar
SQR	suma de residuos al cuadrado: $\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{teo}})^2$
T	temperatura (K)
t	tiempo (min)
t _d	tiempo de degradación (min)
TG	triglicérido
t ₀	tiempo muerto (min)
t _R	tiempo de retención (min)

$t_{50\%}$	tiempo en el que el valor de SPF se reduce un 50% (min)
$t_{90\%}$	tiempo en el que el valor del SPF se reduce un 10% (min)
V_{poros}	volumen de poros total (mL/g)
W	agua
X	conversión
Y	rendimiento

Letras griegas

Δ	Variación
δ	Desplazamiento magnético en RMN (Hz/MHz)
ε	Coeficiente molar de decaimiento de extinción (L/mol·cm)
ε_p	Porosidad de partícula
λ	Longitud de onda (nm)
ν :	Coeficiente estequiométrico
	Grados de libertad en la ecuación de X^2_{red}
ρ_p	Densidad de partícula (g/mL)
ρ_s	Densidad del sólido (g/mL)

Subíndices

0	Relativo a las condiciones iniciales
A	Relativo al ácido
c	Relativo al ácido cinámico
Cat	Relativo al catalizador
DG	Relativo al diglicérido
DGc	Relativo al diglicérido del ácido cinámico
DGm	Relativo al diglicérido del ácido p-metoxicinámico
exp	Relativo al valor experimental
m	Relativo al ácido p-metoxicinámico
MG	Relativo al monoglicérido
MGc	Relativo al monoglicérido del ácido cinámico
MGm	Relativo al monoglicérido del ácido p-metoxicinámico
N_2	Relativo al nitrógeno
teo	Relativo al valor teórico
TG	Relativo al triglicérido